Ein neuer Typ eines organischen Leiters: Eindimensional über konjugationsfähige Brückenliganden polymerisierte Phthalocyaninatoeisen-Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Otto Schneider

aus Bietigheim

1983

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543903_0006

Ein neuer Typ eines organischen Leiters: Eindimensional über konjugationsfähige Brückenliganden polymerisierte Phthalocyaninatoeisen-Verbindungen

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Otto Schneider
aus Bietigheim

1983

UNIV.
LEIDEN
KIN.

Tag der mündlichen Prüfung:		29. März 1983
Dekan	:	Prof. Dr. J. Strähle
1. Berichterstatter	:	Prof. Dr. M. Hanack
2. Berichterstatter	:	Prof. Dr. E. Bayer

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Organische Chemie der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen unter der Anleitung von Prof. Dr. Michael Hanack angefertigt, dem ich für seine Unterstützung und sein Interesse danke.

Ein Teil der Untersuchungen wurde während eines dreimonatigen Forschungsaufenthaltes an der Northwestern University, Evanston, USA, bei Prof. Dr. Tobin J. Marks durchgeführt, dem ich für die freundliche Aufnahme danke. Der Aufenthalt an der Northwestern University wurde mir durch ein Dissertationsstipendium des Deutschen Akademischen Austauschdienstes ermöglicht.

Der Inhalt dieser Arbeit ist auszugsweise veröffentlicht in:

1. O. Schneider und M. Hanack, Angew. Chem., 92, 391 (1980).

2. M. Hanack, K. Mitulla und O. Schneider, Chem. Scripta, 17, 139 (1981).

3. O. Schneider und M. Hanack, Angew. Chem., 94, 68 (1982); Angew. Chem. Suppl., 1982, 41.

4. O. Schneider, J. Metz und M. Hanack, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 273 (1982).

5. O. Schneider, J. Moll, M. Hanack und D. Krug in Thermal Analysis, Proc. 7th ICTA, B. Miller (Hrsg.), Bd. 2, S. 836, J. Wiley, Chichester 1982.

6. J. Metz, O. Schneider und M. Hanack, Spectrochim. Acta, 38A, 1265 (1982).

7. O. Schneider und M. Hanack, Chem. Ber. 116, 000 (1983).

Inhaltsverzeichnis

		Seite
1.	Theoretischer Teil	1
1.1.	Einleitung	1
1.2.	Elektrische Leitfähigkeit	2
1.3.	Klassifizierung und Beispiele synthetischer Leiter	6
1.4.	Struktur und Leitfähigkeit von Phthalocyaninen	8
1.5.	Konzeption eines neuen eindimensionalen Leiters	21
2.	Phthalocyanine	27
2.1.	Struktur und Darstellung	27
2.2.	Eigenschaften und Anwendung	31
3.	Aufgabenstellung	32
4.	Ergebnisse	36
4.1.	Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninatoeisen(II)-Systemen	36
4.1.1.	Vorbemerkungen	36
4.1.2.	Synthese und Eigenschaften der Monomere $PcFeL_2$ 10	42
4.1.3.	Diskussion der Untersuchungsmethoden	46
4.1.3.1.	Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse	47
4.1.3.2.	Massenspektroskopie	52
4.1.3.3.	Kernresonanzspektroskopie	53
4.1.3.4.	IR- und FIR-Spektroskopie	65
4.1.3.5.	UV/VIS-Spektroskopie	72
4.1.4.	Synthese und Eigenschaften der Polymere $[PcFeL]_n$ 9	76

Seite

4.1.4.1. Synthese und thermische Analyse von 9 76

4.1.4.2. IP- und FIR-Spektroskopie 84

4.1.4.3. Bestimmung des Polymerisationsgrades von [PcFe(pyz)]$_n$ (9a) 88

4.1.4.4. UV/VIS-Spektroskopie 91

4.1.4.5. Mößbauer-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Pulvern 95

4.2. Das Fe^{2+}/Fe^{3+}-Problem in PcFe-Verbindungen 99

4.2.1. Vorbemerkungen 99

4.2.2. Synthese von sauerstoff- und chlorhaltigen PcFe-Derivaten 101

4.2.3. Untersuchungen an 12, 18 und 19 104

4.2.3.1. TG/DTG/DTA 104

4.2.3.2. Einsatz der EGA-Methode 107

4.2.3.3. Gaschromatographische Untersuchungen 112

4.2.3.4. UV/VIS-Spektroskopie 115

4.2.4. Synthese und Eigenschaften von $(PcFe)_2S$ (20) 118

4.2.5. Cyanidhaltige PcFe-Verbindungen 121

4.2.5.1. Vorbemerkungen 121

4.2.5.2. Synthese und Charakterisierung neuer cyanidhaltiger PcFe-Verbindungen 122

4.2.6. Schlußbemerkungen 129

4.3. Synthesen und Eigenschaften von Derivaten des peripher substituierten PcFe-Systems 132

4.3.1. Vorbemerkungen 132

4.3.2. Synthese und Eigenschaften von Me_8PcFe (33), $(MeO)_8PcFe$ (34) und $Cl_{16}PcFe$ (35) 133

		Seite
4.3.3.	Synthese und Eigenschaften der Monomere Me_8PcFeL_2 36, $(MeO)_8PcFeL_2$ 37 und $Cl_{16}PcFeL_2$ 38 mit L = Pyridin oder Pyrazin	139
4.3.4.	Synthese und Eigenschaften der Polymere $[Me_8PcFeL]_n$ 39, $[(MeO)_8PcFeL]_n$ 40 und $[Cl_{16}PcFeL]_n$ 41 mit L = Pyrazin oder 1,4-Diisocyanobenzol	148
4.4.	Anhang: Synthese und Eigenschaften von PcFe-Tetrazin-Verbindungen	155
4.4.1.	Vorbemerkung	155
4.4.2.	Einleitung	155
4.4.3.	Synthese und Eigenschaften von $PcFe(tz)_2$ (43) und $[PcFe(tz)]_n$ (44)	156
5.	Leitfähigkeitsmessungen	160
5.1.	Einleitung	160
5.2.	Meßprinzip und Meßapparatur	161
5.2.1.	Vorbemerkungen	161
5.2.2.	4-Kontakt-Leitfähigkeitsmeßapparatur; Meßprinzip nach VAN DER PAUW	163
5.2.3.	Durchführung der Messung	165
5.2.4.	Meßergebnisse der undotierten Proben und Diskussion	167
5.2.5.	Schlußbemerkungen	179
5.3.	Elektrische Leitfähigkeiten von Iod-dotiertem $[PcFe(pyz)]_n$ (9a)	181
6.	Zusammenfassung	189

		Seite
7.	Experimenteller Teil	193
7.1.	Vorbemerkungen	193
7.2.	Synthesen bekannter Verbindungen	196
7.3.	Synthesen zum Phthalocyaninatoeisen-System	196
7.4.	Synthese von 1,4-Diisocyanobenzol	210
7.5.	Synthese von 1,2,4,5-Tetrazin (42)	212
7.6.	Synthesen peripher substituierter Phthalocyaninatoeisen(II)-Derivate	214
7.7.	Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Synthese der Monomere R_mPcFeL_2 36-38 mit L = Pyridin oder Pyrazin	219
7.8.	Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Synthese der Polymere $[R_mPcFeL]_n$ 39-41 mit L = Pyrazin oder 1,4-Diisocyanobenzol	221
8.	Literaturverzeichnis	223

Abkürzungen:

bpy	4,4'-Bipyridin
bzNC	Benzylisocyanid
Clpyz	2-Chlorpyrazin
dabco	1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan
dib	1,4-Diisocyanobenzol
DMA	N,N-Dimethylacetamid
DMF	N,N-Dimethylformamid
$dmgH^-$	Dimethylglyoximato
$dpgH^-$	Diphenylglyoximato
DTA	Differenzthermoanalyse
DTG	Differentialthermogravimetrie
E_a	Aktivierungsenergie
EGA	Evolved Gas Analysis
etpyz	2-Ethylpyrazin
Hp^{2-}	Hemiporphyrazinato
L	Ligand
Δm	Massenverlust
Me	Methyl
MeO	Methoxy
mepyz	2-Methylpyrazin
me_2pyz	2,6-Dimethylpyrazin
NMP^+	N-Methylphenazinium
NPS	Natriumnitroprussid
paz	Piperazin
Pc	Allgemeine Abkürzung für Phthalocyanin oder Pc^{2-}

Pc^{2-}	Phthalocyaninato
PcFe	Phthalocyaninatoeisen(II)
4-pic	4-Methylpyridin
pip	Piperidin
PPcM	Metall-Polyphthalocyanin
py	Pyridin
py-d_5	Pentadeuteropyridin
pyz	Pyrazin
QS	Quadrupolaufspaltung
R_mPcFe	PcFe-Derivat mit m Substituenten R am Pc-Ring
S	Siemens
T	Temperatur
taa^{2-}	Dibenzotetraaza[14]annulenato
TAP^{2-}	Tetraazaporphinato
$TATBP^{2-}$	Triazatetrabenzoporphinato
TBP^{2-}	Tetrabenzoporphinato
TCNQ	7,7,8,8-Tetracyano-p-quinodimethan
TG	Thermogravimetrie
THF	Tetrahydrofuran
TMP^{2-}	5,10,15,20-Tetramethylporphinato
TMTSF	Tetramethyltetraselenafulvalen
TPP^{2-}	5,10,15,20-Tetraphenylporphinato
TTF	Tetrathiafulvalen
tz	1,2,4,5-Tetrazin
WLD	Wärmeleitfähigkeitsdetektor
WLF	Wärmeleitfähigkeit

1. Theoretischer Teil

1.1. Einleitung

Die Verwendung synthetischer Polymere in allen Bereichen des täglichen Lebens ist uns selbstverständlich geworden. Kunstharzlacke, synthetischer Kautschuk, spritz- und gießbare Kunststoffe und spinnbare Kunstfasern sind durch gute Verarbeitbarkeit, geringes Gewicht oder hohe Haltbarkeit in Konkurrenz zu Naturprodukten und Metallen getreten[1]. Die meisten dieser makromolekularen Verbindungen besitzen die Eigenschaft, den elektrischen Strom nicht zu leiten und finden deshalb Anwendung in der Isoliertechnik[2].

Nachdem zu Beginn des letzten Jahrzehnts jedoch auch organische Polymere gefunden wurden, die elektrische Leitfähigkeit zeigen, setzte eine extensive Suche nach weiteren, leitfähigen Polymeren ein.

Die Grundlagenforschung über Struktur-Leitfähigkeits-Beziehungen einerseits[3,4] und die Phantasie über mögliche Anwendungsbereiche von flexiblen Polymeren mit metallischer Leitfähigkeit andererseits[5], führten ab Mitte der siebziger Jahre zu einer stürmischen Entwicklung auf dem Gebiet neuartiger, elektrisch leitfähiger Materialien, für die Begriffe wie "synthetische Metalle", "organische Leiter" bzw. "synthetische Leiter" geprägt wurden[6].

Die Ergebnisse der Forschungstätigkeit von Chemikern und Physi-

kern auf dem Gebiet der synthetischen Metalle sind in einer Vielzahl von Originalarbeiten, Übersichtsartikeln[7-23], Konferenzberichten[24-35], Monographien[3,36-40] und einer sich ausschließlich mit diesem Thema befassenden Zeitschrift[41] festgehalten.

Den vorläufigen Höhepunkt der Forschungen auf dem Gebiet der synthetischen Metalle bildete die 1980 erschienene Publikation über den ersten organischen Tieftemperatursupraleiter[42,43]. In der Zwischenzeit sind dessen Eigenschaften durch die Synthese weiterer supraleitender Verbindungen bestätigt worden[34b,44]. LITTLEs 1964 aufgestelltes Postulat eines organischen Raumtemperatursupraleiters[45,46] ist mit der Realisierung dieser ersten organischen Supraleiter wieder von aktuellem Interesse.

1.2. Elektrische Leitfähigkeit

Die spezifische elektrische Leitfähigkeit σ eines Stoffes ist definiert als die Fähigkeit, elektrische Ladungen zu transportieren. Sie ist abhängig von der Anzahl, der Beweglichkeit und der Art der Ladungsträger. Die Einheiten von σ sind [$Ohm^{-1}\ cm^{-1}$] oder [Siemens cm^{-1}]. Außer Elektronen können in Festkörpern auch Ionen als Ladungsträger wirken. Hohe Leitfähigkeiten werden jedoch nur bei Elektronenleitern erreicht; bei Ionenleitern sind die Festkörperleitfähigkeiten bei Raumtemperatur auf $< 10^{-2}\ S\ cm^{-1}$ beschränkt[47,48]. Ionenleitung wird u.a. auch für die geringe "Leitfähigkeit" von Isolatoren verantwortlich gemacht[49].

Entsprechend ihrem Vermögen elektrische Ladungen zu transpor-

tieren, werden elektronische Leiter eingeteilt in:

a) Isolatoren mit einer Leitfähigkeit $< 10^{-10}$ S cm^{-1};

b) (Eigen-)Halbleiter mit Leitfähigkeiten zwischen 10^{-10} und 10^{2} S cm^{-1};

c) Metalle oder metallische Leiter mit Leitfähigkeiten $> 10^{2}$ S cm^{-1}.

Sowohl die elektronische als auch die ionische Leitfähigkeit ist temperaturabhängig. Während bei metallischen Leitern die Leitfähigkeit mit steigender Temperatur abnimmt ($d\sigma/dT < 0$), nimmt sie bei Halbleitern und allen Ionenleitern mit der Temperatur zu, d.h. $d\sigma/dT > 0$ (Abb. 1).

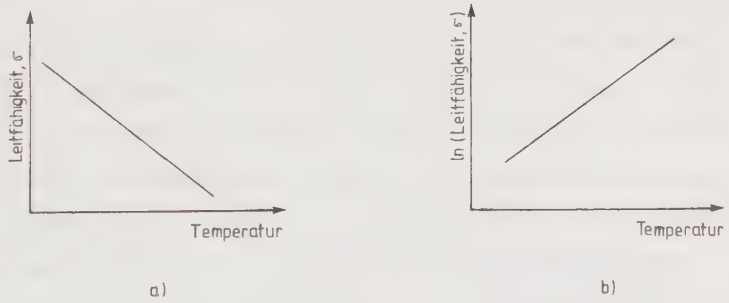


Abb. 1: Temperaturabhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit bei Metallen a) und Halbleitern b).

Die elektrische Leitfähigkeit in organischen Festkörpern läßt sich weitgehend mit dem sogenannten Bändermodell (Abb. 2) erklären[50].

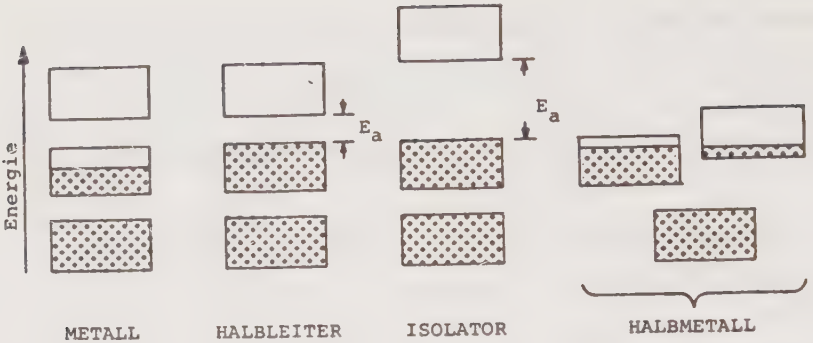


Abb. 2: Bändermodell zur Erklärung des elektrischen Verhaltens von Festkörpern.

Danach verbreitern sich diskrete Atom- bzw. Molekülorbitale der einzelnen Bausteine bei der Bildung des Kristalls zu Kristallbändern, wobei das oberste besetzte Band als Valenzband, das unterste nicht oder nur teilweise besetzte Band als Leitfähigkeitsband bezeichnet wird. Im Falle von Metallen sind die Elektronen im nur teilweise gefüllten Leitfähigkeitsband frei beweglich (Elektronengas). Um Leitfähigkeit in Halbleitern zu erreichen, müssen Elektronen aus dem vollen Valenzband unter Aufbringung der Aktivierungsenergie E_a in das Leitfähigkeitsband gehoben werden (intrinsischer Halbleiter), in dem die Elektronen dann frei beweglich sind.

Bei dem aus der Transistortechnologie bekannten Silicium ist es möglich, die elektrische Leitfähigkeit durch gezielte Verunreinigung - sogenannte "Dotierung" mit Elementen aus der III. bzw. V. Hauptgruppe- zu beeinflussen[4] (extrinsischer Halbleiter). Auch in der Chemie der synthetischen Metalle spielt die Dotierung

eine bedeutende Rolle. Mit Hilfe von Dotierungsmitteln kann die Leitfähigkeit von organischen Isolatoren oder Halbleitern erhöht und sogar die temperaturabhängige Leitfähigkeitscharakteristik verändert werden, so daß aus Halbleitern "metallische" Leiter werden.

Der Vorgang der Dotierung ist im Prinzip derselbe wie bei der Siliciumdotierung. Fremdatome oder -moleküle, die elektronegativer sind als das zu dotierende Material, entreißen diesem Elektronen und es entsteht ein p-Halbleiter. Die im Valenzband entstehenden Elektronenlöcher (Defektelektronen) wirken als Ladungsträger. Für die p-Dotierung kommen beispielsweise Halogene, AsF_5 oder SbF_5, und auch einige organische Moleküle mit Elektronenakzeptoreigenschaften in Frage.

Eine zweite Möglichkeit der Dotierung besteht mit elektropositiven Dotierungsreagenzien. Organische Moleküle oder Alkalimetalle mit Elektronendonatoreigenschaften können Elektronen in das Leitfähigkeitsband des zu dotierenden Materials abgeben. Es entsteht somit ein n-Leiter, in dem Elektronen die Ladungsträger sind. Eine umfassende Darstellung der Theorie der Leitfähigkeit in Festkörpern ist den Lehrbüchern[51,52], Monographien[2-5,35,38] und Übersichtsartikeln[11,53,54] zu entnehmen. Chemisch läßt sich die Dotierung als Oxidations- bzw. Reduktionsvorgang auffassen, von dem nur ein Teil des Materials betroffen ist. Die erhaltenen dotierten Materialien werden deshalb auch als nicht vollständig oxidiert (reduziert) bzw. als mixed-valence-Verbindungen bezeichnet[28,55].

Ein gravierender Unterschied zwischen klassischen Metallen und Halbleitern und den synthetischen Leitern ist bei letzteren die ausgeprägte Richtungsabhängigkeit der physikalischen Eigenschaften. Während optische, magnetische und elektrische Eigenschaften bei Metallen in allen drei Raumrichtungen gleich (isotrop) sind, zeigen die synthetischen Leiter eine ausgeprägte Anisotropie. Da bei vielen dieser Materialien die elektrische Leitfähigkeit in einer Vorzugsrichtung um den Faktor 10^3 bis 10^8 größer ist als in den beiden anderen Raumrichtungen[56], wurde der Begriff "eindimensionale Leiter" geprägt.

1.3. Klassifizierung und Beispiele synthetischer Leiter

A.J. EPSTEIN und J.S. MILLER[14] haben vorgeschlagen, synthetische Leiter nach der Temperaturabhängigkeit ihrer elektrischen Leitfähigkeit zu klassifizieren; im Vordergrund stünden dabei physikalische Aspekte. Aus der Sicht des Chemikers erscheint jedoch eine Einteilung nach strukturellen Gesichtspunkten in die folgenden Gruppen sinnvoller:

1. Konjugierte Polyene, wie z.B. Polyacetylen[20,34a,57], Polydiacetylen[58], Polypyrrol[59], Polyvinylene[13], Poly(p-phenylen)[60] oder Poly(p-phenylensulfid)[61].
2. Charge-Transfer-Komplexe, wie z.B. Perylen·I_3[62], Pyridazin·I_2[63], TTF·TCNQ[34e,64], $(TMTSF)_2 \cdot PF_6$[34b,42], $(TMTSF)_2 \cdot H_2F_3$[65].
3. Metallorganische Verbindungen, wie z.B. Polyferrocenderivate[66], $[TTQNi]_n$[67], $PcNiI_{1.0}$[68], $[PcSiOI_y]_n$[69,70], PPcCu[71,72].

4. Anorganische Verbindungen, wie z.B. $K_2Pt(CN)_4Br_{0.3}\cdot 2.6H_2O$[73,74], $Hg_{2.86}AsF_6$[75], $(SN)_x$[76].

Für die jeweiligen Gruppen können wegen der Vielzahl der dargestellten und untersuchten Verbindungen nur einige wenige Beispiele genannt werden. Ihre Leitfähigkeiten sind zusammen mit denen anderer ausgewählter Materialien aus Abbildung 3 zu entnehmen.

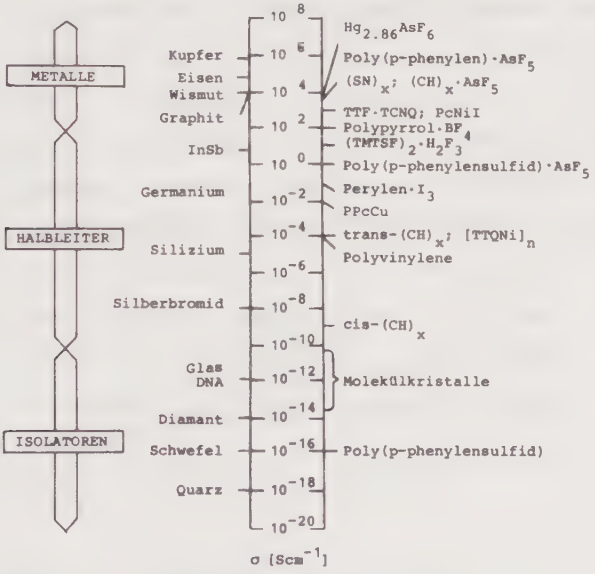


Abb. 3: Elektrische Leitfähigkeiten ausgewählter Materialien bei Raumtemperatur.

Die Verbindungsklassen 1-4, deren Leitfähigkeiten, und Vorschläge für Leitungsmechanismen in diesen Verbindungen, werden in zahlreichen neuen Publikationen umfassend diskutiert[28-40].

Auf leitfähige Metallporphinderivate, insbesondere Metallphthalocyanine, soll wegen ihrer Verwandtschaft mit den in dieser Arbeit beschriebenen Verbindungen im nächsten Kapitel ausführlich eingegangen werden.

1.4. Struktur und Leitfähigkeit von Phthalocyaninen

Die ersten Leitfähigkeitsmessungen an Phthalocyaninen führten ELEY[77] und WARTANJAN[78] 1948 durch. Trotz des vielversprechenden, kupferfarbenen Aussehens der Phthalocyanin-Einkristalle fanden sie nur Leitfähigkeiten im Grenzbereich Isolator/Halbleiter. Eine Verbesserung der Leitfähigkeit versprach man sich damals durch die Ausdehnung des π-Systems des Phthalocyaninrings und synthetisierte flächenpolymerisierte Metallphthalocyanine (Abb. 4).

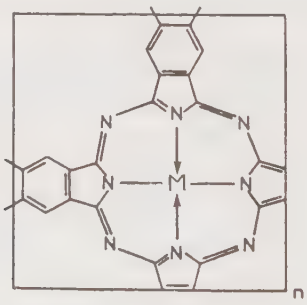


Abb. 4: Flächenpolymerisierte Metallphthalocyanine.

Die besten Leitfähigkeiten in diesen Systemen zeigt polymeres Kupferphthalocyanin mit 10^{-2} S cm^{-1} [71,79], für das andere Autoren[72] aber auch Werte um 10^{-9} S cm^{-1} berichten. Die entsprechenden polymeren Phthalocyanine mit Eisen oder Cobalt als Me-

tall weisen Leitfähigkeiten zwischen 10^{-4} und 10^{-8} S cm^{-1} [72,80] bzw. 10^{-7} S cm^{-1} [80] auf. Bei allen diesen Polymeren sind Reinheit, Einheitlichkeit und Polymerisationsgrad der Materialien nicht zufriedenstellend.

Eine Verbesserung der Darstellungsmethode und die Erzeugung von einheitlichen Filmen verspricht man sich von einer neuen Methode, bei der das Polymer auf einer Metalloberfläche, die gleichzeitig als Substrat und Metallieferant dient, hergestellt wird[81].

Flächenpolymerisierte Systeme haben in der letzten Zeit jedoch an Bedeutung verloren, nachdem organische Leiter bekannt wurden, die dann hohe Leitfähigkeit zeigen, wenn jeweils gleiche Moleküle übereinandergestapelt werden (z.B. NMP·TCNQ)[82-84]. Es war deshalb naheliegend, Leitfähigkeitsuntersuchungen auch an ähnlich gestapelten Metallphthalocyaninen vorzunehmen. In Abbildung 5 sind Möglichkeiten von eindimensionalen Stapelanordnungen von planaren Makrocyclen (z.B. Metallphthalocyanine, PcM) schematisch dargestellt.

Abb. 5a stellt die bekannte Anordnung von Phthalocyaninen in der α- bzw. β-Modifikation dar (s.a. Kap. 2.1.). Die planaren Moleküle sind dabei seitlich versetzt übereinandergestapelt, wobei die Versetzung in der α-Modifikation geringer ist als in der β-Modifikation. Die gemessenen Einkristall- bzw. Pulverleitfähigkeiten von PcM bzw. PcH_2 in der β-Modifikation liegen im Bereich 10^{-15} bis 10^{-10} S cm^{-1} (Ausnahme β-PcMn: $\sigma_{RT} = 2 \cdot 10^{-7}$ (Pulver)

bzw. $7 \cdot 10^{-7}$ S cm^{-1} (Einkristall))[85,86]. Für Phthalocyanine in der α-Modifikation werden etwas bessere Leitfähigkeiten gefunden, die i.a. zwischen 10^{-10} und 10^{-6} S cm^{-1} liegen[85].

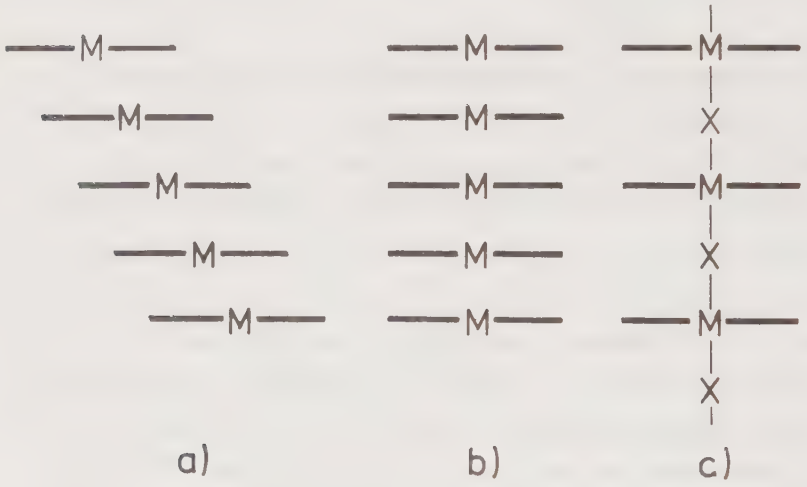


Abb. 5: Eindimensionale Anordnungen von planaren Makrocyclen (z.B. PcM). M repräsentiert das Metall, ▬ Phthalocyaninmolekül von der Seite, —— Polymerrückgrat, X = Brückenatom.

Für β-PcCu kann die Leitfähigkeit mit Hilfe des Bändermodells beschrieben und alle wesentlichen experimentell erfaßten elektrischen Eigenschaften in realen β-PcCu-Einkristallen erklärt werden. Die Streuung der Leitfähigkeitswerte kann mit diesem Modell plausibel gemacht werden, jedoch weisen die Autoren darauf hin, daß dieses Modell insgesamt gesehen eine reale Denkmöglichkeit darstellt, aber auch andere Deutungsversuche nicht ausgeschlossen sind[87].

Nach diesem Modell soll der Elektronentransport entlang der Stapelachse zwischen dem Zentralmetallatom und dem geometrisch nahegelegenen Brückenstickstoffatom eines benachbarten Phthalocyanins erfolgen. Ein Elektron aus einem Molekülorbital, das stark am Metallatom konzentriert ist ($6e_g$) wird in ein π^*-Orbital des Makrocyclus ($7e_g$) angeregt. Das freie Niveau $6e_g$, das weit zum Nachbarmolekül hinüberragt, wird über das erwähnte Brückenstickstoffatom des benachbarten Pc-Rings wieder aufgefüllt. Dieses Spenderniveau wird sodann über innermolekulare Vorgänge - letztlich aus $6e_g$ - wieder aufgefüllt.

Nach dieser Modellvorstellung sollten verringerte Abstände zwischen benachbarten Pc-Ringen den Elektronentransfer infolge besserer Orbitalüberlappung begünstigen. Unter Druck ausgeführte Leitfähigkeitsmessungen an β-PcH_2 und β-PcCu ergaben tatsächlich höhere Leitfähigkeitswerte und geringere Aktivierungsenergien[88]. Im Bändermodell ausgedrückt bedeutet dies eine schmäler werdende verbotene Zone zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband (vgl. Abb. 2). Stoßen Valenz- und Leitfähigkeitsband aneinander ($E_a = 0$), so wird das Material metallisch leitend. Der Druck, bei dem β-PcH_2 bzw. β-PcCu metallische Leitfähigkeit zeigen sollte ($E_a = 0$), wurde aus entsprechenden Messungen durch Extrapolation zu 15.5 bzw. 27.5 GPa bestimmt[88].

Die in Abb. 5b gezeigte Struktur wird näherungsweise von PcPb in der monoklinen Modifikation eingenommen. Wie die Röntgenstrukturanalyse zeigt[89] sind die großen Bleiatome aus der Ebene des Pc-Rings herausgedrängt und der Phthalocyaninatoring ist in die

entgegengesetzte Richtung leicht abgewinkelt (Abb. 6a).

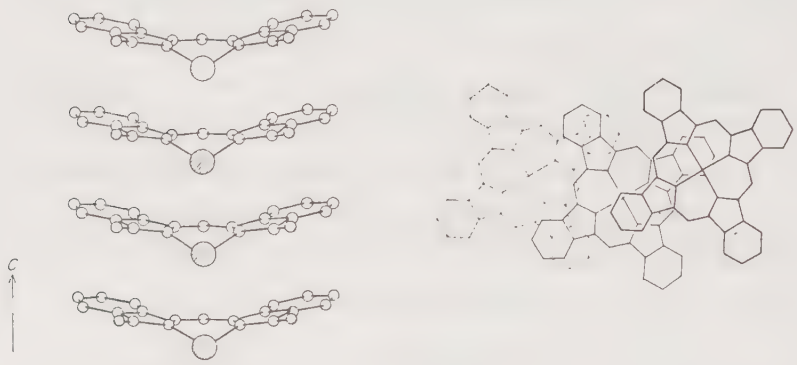


Abb. 6: a) Stapelanordnung von PcPb (monoklin) bzw.
b) PcPb (triklin).

Leitfähigkeitsmessungen an einkristallinen Proben von PcPb ergaben bei Raumtemperatur einen Wert von ca. 10^{-4} S cm^{-1} [90]. Die temperaturabhängige Leitfähigkeit parallel zur Stapelachse zeigt typisch metallisches Verhalten und wird mit den kurzen, identischen Pb-Pb-Abständen im Stapel erklärt. Phthalocyaninatoblei(II) kann allerdings auch in einer zweiten, nichtleitenden Modifikation kristallisieren (σ_{RT} = 10^{-12} S cm^{-1}) [90]. In dieser triklinen Modifikation sind die PcPb-Moleküle seitlich versetzt übereinandergestapelt (vergleichbar mit Abb. 5a). Dies kann man besonders gut erkennen, wenn man im rechten Winkel auf die von den vier Isoindol-Stickstoffatomen aufgespannte Ebene von PcPb (triklin) blickt (Abb. 6b).

Eine sehr ähnliche Stapelanordnung ergibt sich auch für PcTiO (Phase I), wenn man entlang der c-Achse auf die Phthalocyaninringe schaut (Abb. 7)[91].

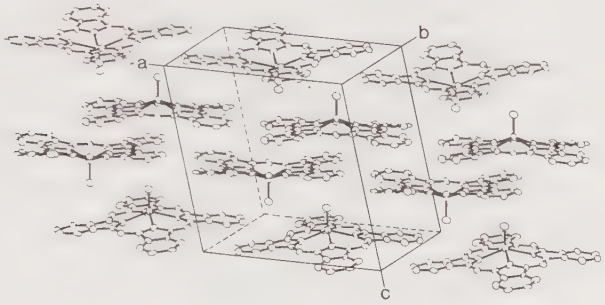


Abb. 7: Kristallstruktur der monoklinen Modifikation von PcTiO (Phase I).

Charakteristisch für das PcTiO-Molekül ist, daß das Titanatom (wie das Bleiatom in PcPb) nicht in der Ebene der vier koordinierenden Stickstoffatome liegt und der Phthalocyaninatoring deutlich gewölbt ist. Die für PcTiO gemessenen Pulverleitfähigkeiten liegen bei Raumtemperatur bei $5 \cdot 10^{-10}$ S cm^{-1}.

Das erste Metallphthalocyanin, bei dem das Metall in der Ebene des Pc-Rings liegt und die PcM-Einheiten im Kristall - wie in Abb. 5b gezeigt - übereinandergestapelt sind, ist das Iod-dotierte Phthalocyaninatonickel, $PcNiI_{1.0}$[68,92]. Wie in Abb. 8 zu sehen ist, sind die Phthalocyaninatoringe verdreht übereinandergestapelt (39.5°). Daß die Stapelung nicht exakt "staggered" (45°) erfolgt, wird auf Abstoßungskräfte der dadurch entstehen-

den kurzen intermolekularen C·····C- bzw. C·····N-Abständen zurückgeführt.

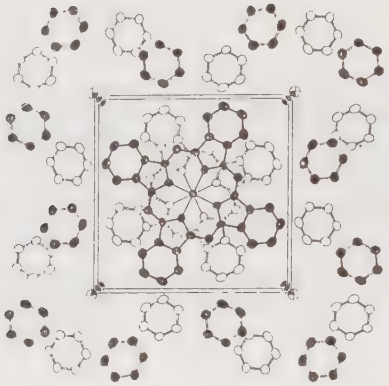


Abb. 8: Blick entlang der c-Achse auf die Elementarzelle von $PcNiI_{1.0}$.

Resonanz-Raman- und ^{129}Iod-Mößbauer-Spektroskopie zeigen, daß das Iod in PcNiI als I_3^- vorliegt. Der Dotierungsvorgang hat das PcNi oxidiert und PcNiI ist somit genauer als $(PcNi)^{0.33+}(I_3^-)_{0.33}$ zu formulieren. Die I_3^--Anionen sind als fehlgeordnete Ketten in den Eckpunkten der Elementarzelle parallel zu den NiPc-Stapeln angeordnet. Mit Hilfe von ESR-Messungen an pulvrigem und einkristallinem PcNiI konnte gezeigt werden, daß die Oxidation am Makrocyclus eintritt und ein organisches π-Radikalkation erzeugt wird. Die Lage (g = 2.00) und die Linienbreite (4 G) des ESR-Signals sind vergleichbar mit den Werten des als Standard üblichen festen DPPH.

Einkristalle von PcNiI zeigen ein metallisches Leitfähigkeitsverhalten bis zu Temperaturen um 55 K. In diesem Bereich erfolgt ein Leiter-Halbleiter-Übergang, der mit einem drastischen Absinken der elektrischen Leitfähigkeit verbunden ist. Raumtemperaturleitfähigkeiten von PcNiI entlang der Stapelachse (c-Achse) liegen bei 65 vermessenen Einkristallen zwischen 250-750 S cm^{-1}. Die Pulverleitfähigkeiten liegen mit 0.6 bis 7.7 S cm^{-1} deutlich niedriger, da die Leitfähigkeit im polykristallinen Material über alle Raumrichtungen gemittelt wird. Zudem wird für pulverförmiges PcNiI ein thermisch aktivierter Ladungstransport (Halbleiterverhalten) mit Aktivierungsenergien zwischen 0.02 - 0.04 eV gefunden[68].

In den letzten Jahren wurde eine ganze Anzahl anderer Metallphthalocyanine und auch metallfreies Phthalocyanin (PcH_2) mit Iod dotiert. Nach Berechnungen, die an dotiertem PcFe als Modellsubstanz vorgenommen wurden, ist z.B. PcFeI um ca. 10 kJ/mol stabiler als PcFe + 1/2 I_2, und der Dotierungsvorgang ist somit im Sinne einer "Verbindungsbildung" aufzufassen[93]. Die temperaturabhängigen Leitfähigkeitsmessungen an gepreßten Pulvern von partiell oxidiertem PcM und PcH_2 ergaben für alle Materialien Halbleiterverhalten (Abb. 9).

Die Ergebnisse waren aufschlußreich, da auch PcH_2I_y ähnlich hohe elektrische Leitfähigkeiten wie andere $PcMI_y$-Verbindungen zeigt. Ein Elektronentransport über die delokalisierten π-Elektronenwolken der übereinandergestapelten Pc-Ringe ist in diesen Verbindungen wahrscheinlicher[94-98] als ein Elektronentransport, der durch

direkte Metall-Metall-Wechselwirkung (vgl. PcPb) zustande kommt.

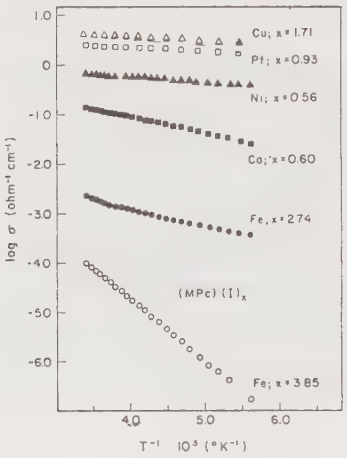


Abb. 9: Temperaturabhängige Pulverleitfähigkeiten verschiedener partiell oxidierter Metallphthalocyanine, $PcMI_x$.

Die hohen Leitfähigkeiten mit metallischem Charakter sind aber nicht nur auf oxidierte Phthalocyanin-Systeme beschränkt. Röntgenstrukturanalysen an iodierten Porphinderivaten zeigen ebenfalls eine Stapelung der planaren Porphineinheiten in der Art, daß wie bei PcNiI alle Metallatome genau übereinander liegen. Einige Beispiele für mixed-valence Porphinatonickel-Verbindungen[99] sind $TBPNiI_{1.0}$ (σ_{RT} = 180-330 S cm^{-1})[100], $TATBPNiI_{1.0}$ (σ_{RT} = 110-200 S cm^{-1}) und $TMPNiI_{1.0}$ (σ_{RT} = 40-280 S cm^{-1})[101]. Die angegebenen Leitfähigkeitswerte beziehen sich auf Einkristalle und sind entlang der Stapelachse gemessen. Alle einkristallinen, partiell oxidierten Porphin-Derivate zeigen wie einkristallines PcNiI metallische Leitfähigkeitscharakteristik. In allen diesen

Verbindungen erfolgt bei tiefen Temperaturen ein Leiter/Halbleiter-Übergang.

Neben diesen Porphinderivaten werden auch bei anderen planaren, Iod-dotierten Metallkomplexen (z.B. mit Tetraazaannulenen, α,β-Diondioximaten oder Glyoximaten als Komplexbildner), die wie in Abb. 5b gezeigt gestapelt sind, vergleichbar hohe Leitfähigkeiten gefunden. Wegen der Fülle der untersuchten Materialien sei für diese Verbindungen auf zwei neue Übersichtsartikel verwiesen, die die Literatur bis Ende 1981 referieren[96,101]. Eine theoretische Abhandlung über die Leitfähigkeit von gestapelten (Abb. 5b), dotierten Makrocyclen in Abhängigkeit von der Struktur des Makrocyclus veröffentlichte kürzlich C.L. HONEYBOURNE[102].

Ein beträchtlicher Nachteil der in Abb. 5b aufgezeigten Stapelvariante ist die Zufälligkeit ihrer Entstehung. Es besteht auch keine rationelle Möglichkeit, den Abstand der gestapelten Moleküle zu variieren. Eine gezielte Synthese beliebiger Phthalocyanine mit säulenartiger Stapelung der planaren Makrocyclen ist deshalb bisher nicht durchführbar. Im Kristallverband gleichartig angeordnete Phthalocyanine (Abb. 5b) sind von besonderem Interesse, da in diesen isostrukturellen Verbindungen die Leitfähigkeit in Abhängigkeit vom Zentralmetallatom, vom interplanaren Abstand der gestapelten Moleküle oder vom Dotierungsmittel untersucht werden könnte.

Der Aufbau einer Stapelanordnung wie sie in Abb. 5b gezeigt ist unterliegt nur schwach ordnenden intermolekularen Wechselwirkun-

gen wie z.B. den VAN DER WAALS Kräften. Werden dagegen zwischen den Metallatomen der planaren Makrocyclen starke chemische Bindungen mit Hilfe eines Brückenatoms X gebildet und ein ordnendes M-X-M-X-Rückgrat aufgebaut, so sind damit die planaren Pc-Ringe in definierten Abständen (M-X-M) übereinandergestapelt (Abb. 5c). Die Stapelstruktur wird jetzt sozusagen "chemisch erzwungen".

Die chemische Realisierung dieser $[PcMX]_n$-Polymere (M = Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}; X = O^{2-}) gelang bereits 1960 durch KENNEY und Mitarbeiter[103], die an diesen Systemen jedoch keine Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit vornahmen. Diese wurden von WÖHRLE[104-106] und MARKS[105] durchgeführt.

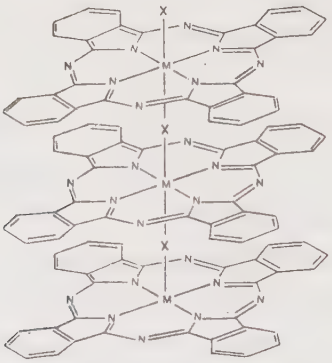


Abb. 10: Eindimensional polymerisiertes $[PcMX]_n$.

M = Si^{4+}, Ge^{4+}, Sn^{4+}; X = O^{2-}

M = Al^{3+}, Cr^{3+}, Ga^{3+}; X = F^-

M = Ge^{4+}; X = S^{2-}

Die undotierten, polykristallinen Proben weisen bei Raumtemperatur Leitfähigkeiten zwischen 10^{-10} und 10^{-7} S cm^{-1} auf[104,105], während die dotierten Verbindungen Leitfähigkeiten bis 1.4 S cm^{-1} zeigen[69,70,105-108].

Ähnliche Ergebnisse werden auch für die isoelektronischen Verbindungen $[PcAlF]_n$, $[PcGaF]_n$ und $[PcCrF]_n$ im undotierten und dotierten Zustand gefunden[109-114]. Die polymere Struktur dieser Verbindungen konnte kürzlich durch Röntgenstrukturanalyse an $[PcGaF]_n$-Einkristallen bewiesen werden[115]. Die wichtigsten Ergebnisse der $[PcGaF]_n$-Struktur sind die vollkommen lineare Anordnung der Ga-F-Ga-Brücken (180°) und deren identische Ga-F-Abstände (193.6 pm). Die höchste Leitfähigkeit in den Polymeren mit Fluor als Brückenatom wurde für polykristallines $[PcAlFI_{3.4}]_n$ gemessen (σ_{RT} = 5 S cm^{-1}). Andere Dotierungsmittel als Iod liefern bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit ähnliche Ergebnisse[113,114]. Die Leitfähigkeit der Pulver ist thermisch aktiviert (Halbleitercharakteristik), wobei die Aktivierungsenergien für die Proben mit den höchsten Leitfähigkeiten im Bereich 0.02-0.05 eV liegen.

Alle bisher beschriebenen $[PcMX]_n$-Polymere sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Dotierungen müssen deshalb in heterogener Phase (z.B. gelöstes Iod und suspendiertes Polymer) erfolgen. In homogener Phase kann dotiert werden, wenn man die Polymere durch Einführung von vier voluminösen t-Butylgruppen pro Phthalocyaninring löslich macht. Die Leitfähigkeiten dieser $[(t\text{-}Bu)_4PcMO]_n$-Polymere ($M = Si^{4+}$, Ge^{4+}) erfahren nach

Ioddotierung ebenfalls eine Steigerung bis auf 10^{-3} S cm^{-1} [116-119].

Analog zu PcNiI konnten in allen dotierten Verbindungen des $[PcMX]_n$-Typs organische Radikalionen (ESR) und damit eine Oxidation des Phthalocyaninatorings nachgewiesen werden. Ist das Dotierungsmittel Iod, so liegt dieses reduziert als I_3^- (teilweise auch als I_5^-) in den Verbindungen vor (Resonanz-Raman-, ^{129}Iod-Mößbauer-Spektroskopie).

Die Brückenatome Sauerstoff bzw. Fluor haben in diesen Verbindungen nur Skelettfunktion für den Aufbau der eindimensionalen Phthalocyaninstapel. Sie tragen nicht zur Leitfähigkeit bei. Für den Elektronentransport entlang der Stapel werden die kurzen Pc-Pc-Abstände und die daraus resultierende π-π-Wechselwirkung zwischen den Phthalocyaninatoringen verantwortlich gemacht[69,109,120]. Auch der Ersatz des Sauerstoffs in $[PcMO]_n$ durch den weniger elektronegativen und damit in geringerem Umfang als "Elektronenfalle" wirkenden Schwefel hat keinen Einfluß auf die elektrische Leitfähigkeit. Für das kürzlich hergestellte $[PcGeS]_n$-Polymer wird eine Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-9}$ S cm^{-1} gemessen. Dotierung mit Iod führt - wie bei $[PcSnO]_n$[70,118] - zur Zerstörung des Polymers[121].

Das in Abb. 5c gezeigte Polymer kann jedoch auch mit anderen Brückenatomen bzw. -molekülen X realisiert werden. Stellen die Brückenmoleküle X zudem ein konjugationsfähiges System dar, so sollte auch ein Elektronentransport entlang der M-X-M-X-Polymer-

achse möglich sein. Wichtig für die Leitfähigkeit ist, daß die Brückenelemente X geeignet sind, die Eindimensionalität des Polymers zu erhalten.

1.5. Konzeption eines neuen eindimensionalen Leiters

1979 wurde an der Universität Tübingen unter Beteiligung von M. HANACK, F.F. SEELIG und J. STRÄHLE ein Konzept für neuartige, elektrisch leitende Strukturen entwickelt[122]. Für die Modellsubstanzen wurden die Erwartungen bezüglich der Leitfähigkeit durch quantenmechanische Berechnungen qualitativ abgesichert und durch strukturelle Modifikation in einen präparativ realisierbaren Verbindungstyp überführt. Abbildung 11 zeigt schematisch das Bauprinzip dieses neuen Leitertyps.

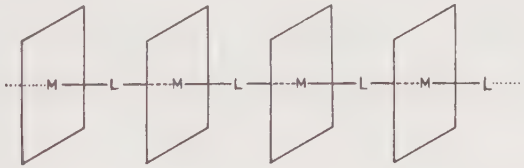


Abb. 11: Modell eines neuartigen eindimensionalen Leiters. ▱ = planares, vierzähniges Ligandensystem; M = Metall, das eine oktaedrische Koordination bevorzugt; L = linearer, zweizähniger Brückenligand mit π-Elektronensystem.

Der Vorteil des Systems liegt darin, daß die einzelnen Bauteile (vgl. Abb. 11) weitgehend individuell ausgewechselt werden können und damit eine Vielfalt von eindimensionalen Polymeren zugänglich werden.

Als planares, vierzähniges Ligandensystem lassen sich zwei Bischelate (z.B. Dimethyl- oder Diphenylglyoxim) oder ein vierzähniges Ringsystem, wie z.B. Phthalocyanin oder Porphinderivate verwenden. Für M können Elemente der IV. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) und bevorzugt der VIII. Nebengruppe (Fe, Ru, Co) eingesetzt werden, die die Koordinationszahl 6 anstreben.

Dem Brückenliganden L kommt besondere Bedeutung zu. Es muß ein starres, lineares Molekül Verwendung finden, das die gewünschte Stapelung (vgl. Abb. 5c) und somit die Eindimensionalität sicherstellt, und gleichzeitig ein konjugationsfähiges π-Elektronensystem enthält. Das M-L-M-L-Rückgrat muß durch chemische Bindungen fest zusammengefügt werden. Als Brückenligand L kann z.B. das Acetylid-Dianion C_2^{2-} oder Carbodiimid NCN^{2-} eingesetzt werden. Daneben lassen sich aber auch Brückenliganden verwenden, die dative Bindungen zum Zentralatom M eingehen, was insbesondere im Fall der Metalle der VIII. Nebengruppe denkbar ist. Geeignete Brückenliganden L sind dann z.B. Pyrazin oder 1,4-Diisocyanobenzol.

Wichtig für die Erzielung von Leitfähigkeit ist, daß durch die sorgfältige Auswahl der 3 Komponenten des Modellpolymers (vgl. Abb. 11) ein streng eindimensionales System mit identischen M-L-Abständen aufgebaut wird, das keine Konformationsänderungen der Kette zuläßt und dadurch alle planaren, vierzähnigen Makrocyclen genau übereinanderliegen[122].

Als Grundlage für die EHMO-Berechnungen diente ein Modell, in dem Eisen(II) als M, das Dianion des Tetraazaporphins (TAP^{2-}) als makrocyclisches System und das Acetylid-Dianion C_2^{2-} als Brückenligand Verwendung finden[123] (Abb. 12). Der Ladungsausgleich im polymeren $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ wird durch Kationen außerhalb der Polymerkette erreicht.

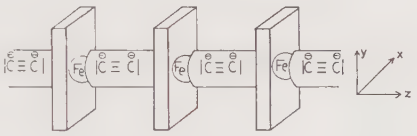


Abb. 12: Polymeres $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ als Modellsubstanz für EHMO-Berechnungen.

Die Berechnungen zeigen, daß es durch Polymerisation in $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ zur Ausbildung breiter Kristallbänder kommt, die eine wichtige Voraussetzung für das Zustandekommen elektrischer Leitfähigkeit sind. Entscheidend ist jedoch, daß das Kristallband $13a_1$ von der Fermigrenze gekreuzt wird und somit nur teilweise (bis zur Fermikante) besetzt ist (Abb. 13). Für $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ ist nach diesen Berechnungen metallische Leitfähigkeit zu erwarten.

Die Rechnung ergibt, daß die Leitfähigkeit hauptsächlich entlang der ...FeC_2FeC_2...Achse erfolgen soll, da das $13a_1$ Band praktisch ausschließlich durch das d_z2-Orbital des Eisens und das p_z-Orbital des Brückenliganden gebildet wird. Der Tetraazaporphinato-Makrocyclus hingegen soll nach den Berechnungen keinen nennenswerten Beitrag zur Leitfähigkeit liefern.

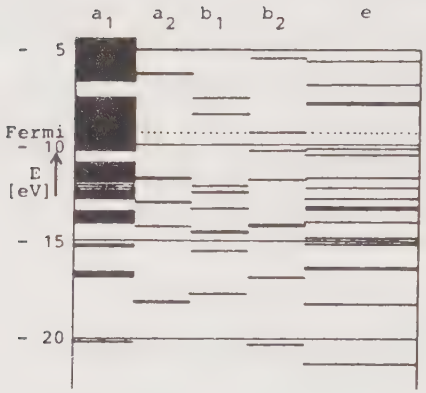


Abb. 13: Energieniveauschema von $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ 123).

Es soll noch betont werden, daß die unvollständige Besetzung des Leitfähigkeitsbandes $13a_1$ ausschließlich durch Überlappung von Bändern und die Lage der Fermigrenze, nicht aber durch eine ungerade Elektronenzahl in der Elementarzelle des Polymers zustande kommt.

Polymere des vorgeschlagenen Typs mit C_2^{2-} als Brückenliganden konnten bislang nur mit den Hauptgruppenelementen Silicium und Germanium als Zentralatom synthetisiert werden. Als Makrocyclus wurde das Phthalocyanin, sowie mit tert.-Butyl- und Trimethylsilylgruppen substituierte Phthalocyanine verwendet[118,119,124,125] (Abb. 14).

In Übereinstimmung mit der Theorie wurde bei den in Abbildung 14 gezeigten Polymeren keine elektrische Leitfähigkeit gefunden, da die d_z2-Orbitale der Elemente Silicium und Germanium für die Aus-

bildung eines geeigneten Kristallbandes energetisch zu hoch liegen[126]. Die gemessenen Pulverleitfähigkeiten liegen bei Raumtemperatur zwischen 10^{-11} und 10^{-12} S cm^{-1} und verifizieren somit die vom theoretischen Standpunkt aus erwarteten Isolatoreigenschaften der Materialien. Dotierungsversuche (z.B. mit Iod) führen zu einer sofortigen Zerstörung der polymeren Struktur.

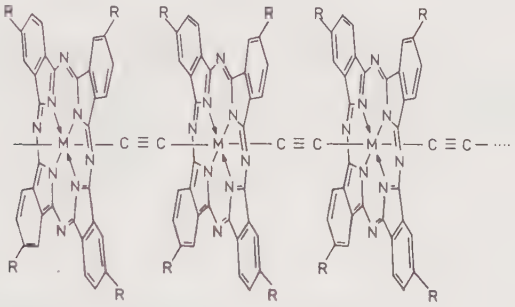


Abb. 14: Polymeres $[R_4PcMC_2]_n$ mit M = Si^{4+}, Ge^{4+}; R = H bzw. M = Ge^{4+}; R = $C(CH_3)_3$, $Si(CH_3)_3$.

Die dem Modellpolymer $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ sehr ähnliche Verbindung $[PcFeC_2]_n^{2n-}$ mit Pc^{2-} anstatt TAP^{2-} als Makrocyclus läßt sich nicht darstellen[127]. Schon bei der Synthese der Monomere $Li_2[PcFe(C{\equiv}CR)_2]\cdot n$ THF (R = $C(CH_3)_3$[127], C_6H_5[128]) stellte sich heraus, daß die Fe-C-Bindung äußerst hydrolyse- und sauerstoffempfindlich ist.

Um leitfähige Polymere der in Abb. 11 gezeigten Struktur synthetisch realisieren zu können, muß das Acetylid-Dianion deshalb durch Brückenliganden ersetzt werden, die stabile M-L-Bindungen

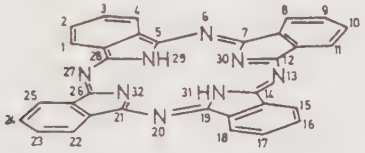
ausbilden. Dafür geeignet sind z.B. Pyrazin, 1,4-Diisocyanobenzol oder 4,4'-Bipyridin, die koordinative Bindungen zu Übergangsmetallen eingehen können und somit zur Klasse der σ-Donor/π-Akzeptor-Liganden gehören.

Die Elektronentransfereigenschaften solcher Brückenliganden und deren Verwendung für elektrisch leitfähige Verbindungen werden - unabhängig von unseren Arbeiten - auch von anderen Autoren diskutiert[129]. Vor allem das Pyrazin hat als Brücke zwischen zweikernigen Übergangsmetallkomplexen in den letzten Jahren erhebliches Interesse auf sich gezogen[130-132]. Dies ist im besonderen auf die klassischen Arbeiten von CREUTZ und TAUBE zurückzuführen, die 1969 zum ersten Mal über die gemischt-valente Verbindung $[(NH_3)_5Ru\text{-}pyz\text{-}Ru(NH_3)_5]^{5+}$ berichten und einen Elektronentransfer zwischen den Rutheniumionen über das Pyrazin postulieren[133]. Bis heute gibt es aber beträchtliche Kontroversen in der Literatur, ob das Elektron in Verbindungen dieses Typs vollkommen delokalisiert ist - wobei den Rutheniumionen jeweils die Oxidationsstufe 2.5 zuzuordnen ist - oder nicht[134a,b]. Theoretische Betrachtungen an diesen Verbindungen sprechen im Fall von Pyrazin für eine vollständige Elektronendelokalisierung über den Brückenliganden[134c]. Alle Untersuchungen über den Elektronentransfer über Pyrazin- bzw. 4,4'-Bipyridin-Brücken (oder deren Derivate)[135] wurden jedoch an Komplexen vorgenommen, die ungepaarte Elektronen und somit nur teilweise gefüllte, diskrete Molekülorbitale enthalten. Insofern können diese Arbeiten für die von uns untersuchten Systeme nur von orientierendem Charakter sein, da für unsere Modellverbindungen ein Metall mit Edelgaskonfiguration angenommen wird[123].

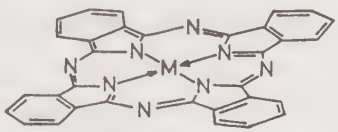
2. Phthalocyanine

2.1. Struktur und Darstellung

Das Phthalocyaninmolekül 1 ist ein makrocyclischer 18 π-Elektronenheteroaromat, das man, abgeleitet vom Porphin als Grundkörper, als Tetrabenzotetraazaporphin bezeichnen kann.



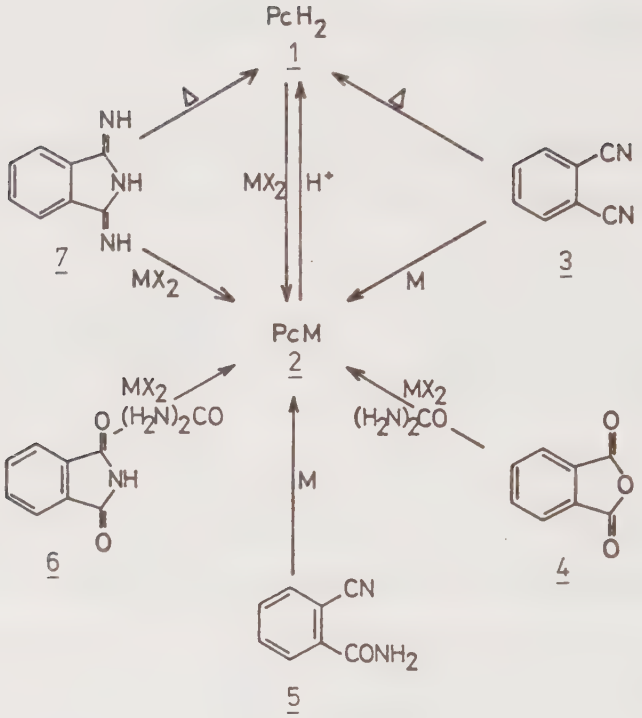
1



2

Die Stickstoffprotonen von PcH_2 (1) sind durch Metalle ersetzbar, und man erhält metallhaltige Phthalocyanine PcM (2). Der Phthalocyaninatomakrocyclus wird mit Pc^{2-} oder einfach mit Pc abgekürzt.

Während Porphine als substituierte Metallderivate biologisch als Blutfarbstoffe und Oxidationsenzyme von großer Bedeutung sind[136], sind die Phthalocyanine synthetische Verbindungen[137-144]. Nach ihrer zufälligen Entdeckung[145] wurde die Chemie der Phthalocyanine insbesondere durch LINSTEAD und Mitarbeiter untersucht[146]. Die technische Verwendung der Phthalocyanine als lichtechte, chemisch und thermisch sehr stabile Pigmente führte schon bald zu gut ausgearbeiteten Synthesemethoden und einer Vielzahl von untersuchten Verbindungen. Schema 1 gibt einen Überblick über gängige Synthesemethoden.

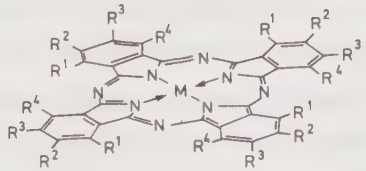


SCHEMA 1

Die Mehrzahl der nunmehr mit 66 Metallen[143)] bekannten Metallphthalocyanine lassen sich in Eintopfreaktionen nach der sogenannten "Nitrilmethode" (ausgehend vom Nitril 3 und Metall) oder nach der "Anhydridmethode" (ausgehend von Phthalsäureanhydrid (4), Harnstoff, einem Metallsalz MX_2, und Ammonmolybdat als Katalysator) darstellen.

Da zur Bildung der Phthalocyanine 1 und 2 Temperaturen um 250°C erforderlich sind, arbeitet man in der Schmelze oder in hochsiedenden Lösungsmitteln. Die Ausbeuten sind im allgemeinen sehr hoch.

Auf analogen Wegen lassen sich auch substituierte Phthalocyanine 8 darstellen, bei denen die peripheren Wasserstoffatome durch organische Reste oder Halogene ersetzt sind. Als Ausgangsverbindungen (Schema 1) werden dann die entsprechend substituierten Derivate 3-7 eingesetzt. Die direkte elektrophile Substitution der H-Atome in 1 und 2 durch Halogene ist für die industrielle Produktion von Bedeutung[137,140]. Die meisten substituierten und unsubstituierten Phthalocyanine sind in den üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich. Die Reinigung der Phthalocyanine erfolgt deshalb durch Auskochen mit verdünnter Säure und Lauge und durch Extraktion der unlöslichen Verunreinigungen. Hochreine Produkte 1 und 2 erhält man durch Vakuumsublimation.



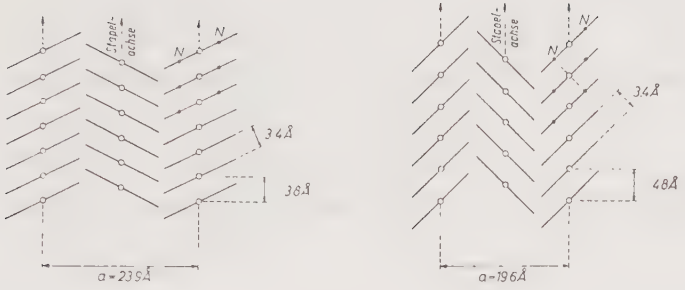
8

Über den Reaktionsmechanismus zur Bildung der Phthalocyanine besteht keine endgültige Klarheit; ausgehend von 7 wird in Gegenwart von Alkoholat ein möglicher Reaktionsweg diskutiert[94b,147]. Die Struktur und der porphinartige Aufbau von 1 und 2 konnten

durch chemische Abbaumethoden[148] und Röntgenstrukturanalyse[149] bewiesen werden. PcH_2 ist vollkommen planar gebaut, ebenso wie PcM, wenn M kleine, zweiwertige Metallionen sind. Für größere Metallkationen wie z.B. Sn^{2+}, Pb^{2+} oder einige f-Elemente wurde gezeigt, daß einerseits der Makrocyclus gewellt vorliegt oder andererseits das Metall aus der von den vier koordinierenden Stickstoffatomen aufgespannten Ebene herausragt[89,90,150,151]. Von vielen metallhaltigen Phthalocyaninen PcM, sowie axial am Zentralmetall substituierten Phthalocyaninen PcML oder $PcML_2$, sind heute durch Einkristalluntersuchungen die genauen Strukturparameter bekannt[152].

Zahlreiche Phthalocyanine 1 und 2 zeigen Polymorphie[137,138,140]. Die thermodynamisch stabilste, sogenannte β-Modifikation, zeichnet sich durch eine Stapelanordnung aus, in der die Zentralmetallatome verzerrt oktaedrisch koordiniert sind. Allerdings wirken die Azabrücken-Stickstoffe benachbarter Phthalocyanine wegen des großen Abstandes ($d_{M...N}$ = 328 pm in PcCu)[153] nur schwach koordinierend. In der α-Modifikation geht diese oktaedrische Koordination durch die geringere Neigung der Phthalocyaninscheiben bezüglich der Stapelachse verloren. Abbildung 15 zeigt die Stapelanordnung der α-Modifikation von Phthalocyaninatoplatin[154] und der β-Modifikation von Phthalocyaninatokupfer[153] (vgl. dazu auch Kap. 1.2. und Abb. 5a).

Bei der Darstellung fallen viele Phthalocyanine 1 und 2 in der β-Modifikation an. Sublimation an gekühlte Abscheidungsstellen oder Umfällen aus konzentrierter Schwefelsäure mit Wasser liefert die instabilere α-Modifikation.



a) b)

Abb. 15: Stapelanordnung in Phthalocyaninen.
a) Schnitt durch den α-Stapel von PcPt.
b) Schnitt durch den β-Stapel von PcCu.

2.2. Eigenschaften und Anwendung

Charakteristisch für Phthalocyanine 1 und 2 ist ihre für organische Verbindungen ungewöhnliche Stabilität, die aber durch Substitution des Makrocyclus (8) oftmals herabgesetzt wird. Sie sind beständig gegen konzentrierte Schwefelsäure und lassen sich unter Luftabschluß unzersetzt bis auf 500°C erhitzen[138]. Gegenüber wäßriger Lösungen starker Oxidationsmittel sind 1 und 2 unbeständig; das Ringsystem wird zerstört, und neben anderen Abbauprodukten können größere Mengen Phthalimid (6) nachgewiesen werden[155]. Die Oxidation des Metalls in 2 oder 8 (z.B. durch Sauerstoff) unter Erhalt des Ringsystems ist ebenfalls möglich und als biologische Modellreaktion von Interesse[142,156]. Mit Hilfe von lithiumorganischen Verbindungen können anionische Phthalocyaninderivate hergestellt werden; die Reduktion kann am Zentralatom ebenso wie am Ringsystem erfolgen[137,138,157].

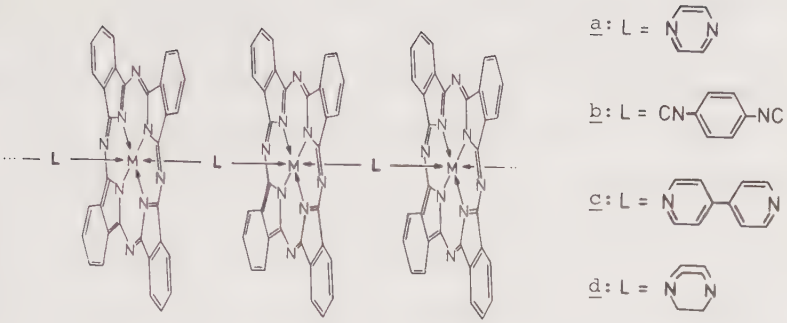
Eindrucksvoll ist auch die intensive Farbe der Phthalocyanine, die sich - in Abhängigkeit vom Zentralmetallatom - nur unwesentlich ändert. Bei den industriell gefertigten Phthalocyanin-Pigmenten reicht die Farbpalette vom reinen Blau (PcCu) über Blaugrün (PcH_2) bis zu einem intensiven Grün (perchloriertes PcM)[137,140]. Für die Farbe ist die Anregung des π-Elektronensystems verantwortlich[158].

Das Interesse an den Phthalocyaninen verlagerte sich in den letzten Jahren auch auf andere seiner Eigenschaften, wie beispielsweise die katalytische Aktivität[159] und die Fähigkeit, den elektrischen Strom zu leiten. Die Elektrokatalyse in Brennstoffzellen[80] und die photovoltaischen Elemente zur direkten Umwandlung von Licht in elektrische Energie[160-162] sollen als Anwendungsgebiete besonders erwähnt werden.

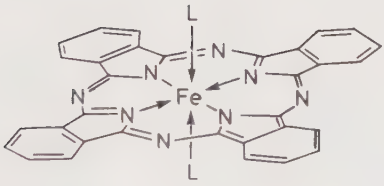
3. Aufgabenstellung

Das erstmals in meiner Diplomarbeit[163] synthetisierte Pyrazin-verbrückte, quasieindimensionale Polymer $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) sollte in Bezug auf seine Struktur und Eigenschaften abgesichert werden. Das Polymer 9a zeigt gegenüber den entsprechenden Monomer $PcFe(pyz)_2$ (10a) eine um den Faktor 10^7 höhere elektrische Leitfähigkeit.

Zur Prüfung der Frage, ob die Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit in axial, über π-Elektronen-enthaltende Brückenliganden L polymerisiertes PcFe ein allgemeingültiges Prinzip ist, sollten



9



10

a: L = Pyrazin

c: L = 4,4'-Bipyridin

d: L = 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan

e: L = Pyridin

f: L = Pyridin-d_5

g: L = Piperidin

h: L = Benzylisocyanid

i: L = Piperazin

k: L = 2-Methylpyrazin

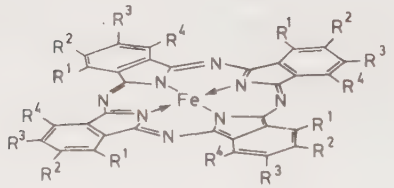
l: L = 2,6-Dimethylpyrazin

m: L = 2-Ethylpyrazin

n: L = 2-Chlorpyrazin

$[PcFeL]_n$-Polymere 9 mit neuen Brückenliganden synthetisiert werden (z.B. L = dib, bpy). Dazu sollte versucht werden, Synthesewege für die entsprechenden Monomere 10 und Polymere 9 zu finden. Die Verbindungen sollten hinsichtlich ihrer Struktur, Reinheit und Eigenschaften durch physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungen charakterisiert werden.

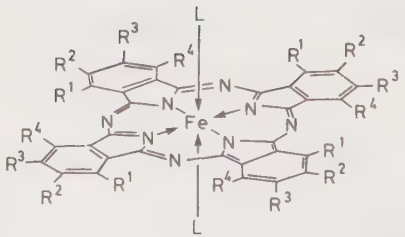
Zur Veränderung der Komplexstabilität der Monomere und Polymere sollte der Phthalocyaninatomakrocyclus mit elektronenziehenden und elektronenschiebenden Gruppen substituiert, die entsprechenden Derivate R_mPcFe 33-35 dargestellt und einige der monomeren R_mPcFeL_2 36-38 und polymeren $[R_mPcFeL]_n$-Addukte 39-41 synthetisiert werden.



33: $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=CH_3$

34: $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=OCH_3$

35: $R^1-R^4=Cl$



36: $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=CH_3$

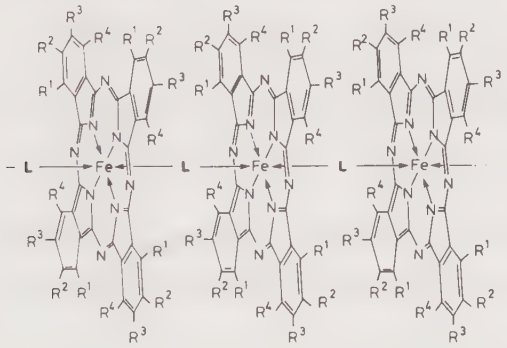
37: $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=OCH_3$

38: $R^1-R^4=Cl$

a: L=Pyrazin

e: L=Pyridin

Ebenfalls sollte versucht werden ein $[PcFeL]_n$-Polymer herzustellen, in dem L ein Brückenligand ohne π-Elektronensystem ist und nach der Modellvorstellung[122,123] keine Elektronendurchleitung entlang der M-L-M-L-Achse erlaubt. Geeignet dafür wäre z.B. 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan. Von den Polymeren 9, 39-41 und den entsprechenden Monomeren 10, 36-38 sollten die elektrischen Leitfähigkeiten gemessen und deren Veränderung in Abhängigkeit von strukturellen Merkmalen von Brückenligand und/oder Makrocyclus diskutiert werden.



39: $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=CH_3$

40: $R^1=R^4=H$, $R^2=R^3=OCH_3$

41: R^1-R^4=Cl

a: L=Pyrazin

b: L=1,4-Diisocyanobenzol

Exemplarisch sollte geprüft werden, ob auch bei diesen quasi-eindimensionalen Polymeren $[PcFeL]_n$ eine Dotierung mit dem Elektronenakzeptor Iod zu einer Steigerung der Leitfähigkeit führt.

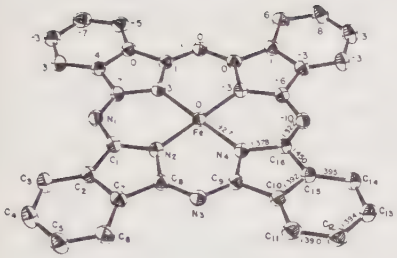
4. Ergebnisse

4.1. Synthese und Eigenschaften von Phthalocyaninatoeisen(II)-Systemen

4.1.1. Vorbemerkungen

In porphinanalogen Derivaten, wie z.B. Phthalocyaninatoeisen(II) (11), hat das Eisen(II)ion (Elektronenkonfiguration d^6) eine seltene, exakt quadratisch-planare Koordination, was durch Röntgenstrukturanalyse eindeutig nachgewiesen ist[164] (Abb. 16). Die Elektronenanordnung von PcFe wurde von TAUBE[165,166] und SCHAFFER[158b] nach einem erweiterten Hückel-Verfahren ermittelt und erklärt anschaulich den für PcFe - entsprechend zwei ungepaarten Elektronen - gemessenen Paramagnetismus[166,169] (Abb. 17).

Zur Unterbringung der Valenzelektronen des Fe^{2+} stehen die fünf Molekülorbitale b_{2g}, $6e_g$, $2a_{1g}$ und $2b_{1g}$ zur Verfügung. Diese Orbitale leiten sich überwiegend bzw. ausschließlich von den entsprechenden d-Orbitalen des Zentralatoms ab und werden deshalb kurz "Zentralmetallorbitale" genannt. Abbildung 17 zeigt die Besetzung dieser Orbitale für PcFe $[(b_{2g})^2, (6e_g)^3, (2a_{1g})^1]$, sowie die Orbitale, die in 11 an Redoxreaktionen teilnehmen können. Elektronendichteberechnungen an PcFe ergeben für das Eisen, das formal als Fe^{2+} vorliegt, eine Ladung von +0.249. Die Fe-N_{Pc}-Bindung ist somit als eine Bindung mit geringem ionischem Charakter aufzufassen[158b] (vgl. Stabilität gegenüber conc. H_2SO_4)[138].



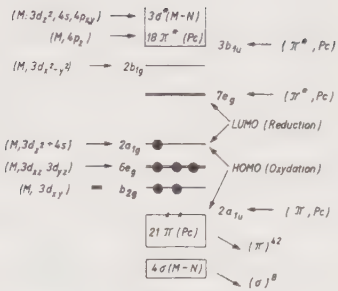


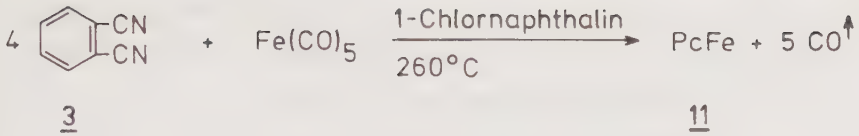
Abb. 16 (links): Struktur von PcFe mit Bindungslängen in Å (≙ 100 pm). Die Ziffern an den Atomen in der oberen Hälfte des Moleküls geben die vertikalen Abweichungen des Phthalocyaninrings von der idealen Planarität in pm an.

Abb. 17 (rechts): MO-Schema für PcFe im HOMO/LUMO-Bereich. Die Ausgangsorbitale des Eisen sind links, die des Pc-Rings sind rechts aufgeführt.

In PcFe ist das Eisen koordinativ (KZ 4) und elektronisch (14 Elektronen) ungesättigt. Durch die bisaxiale Annäherung (z-Achse) von zwei Liganden L an das Zentralmetall wird das $2a_{1g}$-Orbital destabilisiert (und entleert) und $2b_{1g}$ stabilisiert. Über die freien Orbitale des Eisens in z-Richtung sind die einsamen Elektronenpaare der Liganden L zu einer koordinativen σ-Bindung zum Eisen befähigt. Für eine eventuelle Rückbindung vom Zentralmetall zu den axial koordinierten Liganden stehen die $6e_g$-Orbitale zur Verfügung. In den nunmehr entstandenen $PcFeL_2$-Addukten (vgl. 10)

ist das Eisen (verzerrt) oktaedrisch koordiniert und hat mit 18 Elektronen Edelgaskonfiguration erreicht. Wie erwartet sind diese Komplexe diamagnetisch. $PcFeL_2$-Addukte[138,141] sind inzwischen mit folgenden Liganden in Substanz isoliert und charakterisiert worden: L = aliphatische[170-172] und aromatische[166,167,171-178] Amine, Phosphine und Phosphite[170], Isonitrile[166,170,179] und Cyanid[138,171], sowie mit dem schwachen Komplexbildner Tetrahydrofuran[166]. Kürzlich konnten gemischte PcFe(CO)L-Addukte (z.B. L = Pyridin, H_2O, THF) isoliert[180] und auch $PcFe(CO)_2$[181] nachgewiesen werden. Von PcFe(4-methylpyridin)$_2$[182] $PcFe(DMSO)_2$[183] und PcFe(CO)DMF[180] ist der Molekülbau durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse ermittelt worden. Neben diesen $PcFeL_2$-Addukten sind eine Reihe von kinetischen und spektroskopischen Untersuchungen an $PcFeL_2$ bekannt; diese Addukte wurden nicht isoliert[184-193]. Wechselwirkungen von C-, N-, P-, S- und O-Donor-Liganden mit PcFe wurden durch gaschromatographische Adsorptionsmessungen mit 11 als Säulenmaterial bestimmt[80,194-196] und auf ähnliche Weise wurde auch dessen katalytische Aktivität untersucht[159,196,197].

Das für die Umsetzungen zu monomeren $PcFeL_2$- und polymeren $[PcFeL]_n$-Addukten benötigte PcFe kann sowohl nach der Anhydrid-[198] als auch nach der Nitrilmethode[180,199] dargestellt werden (Schema 1). LINSTEADs Vorschrift zur Darstellung von PcFe aus o-Cyanobenzamid (5) und angeätztem Eisendraht liefert nur ein stark verunreinigtes Produkt in 5 proz. Ausbeute[200]. Das in dieser Arbeit verwendete β-PcFe wurde nach einem von MELONI entwickelten Darstellungsverfahren synthetisiert, das sich wegen seiner relativ leichten Handhabung und den hohen Ausbeuten sehr gut als Labormethode eignet[201] (Schema 2).



3 11

SCHEMA 2

Durch thermische Zersetzung von $Fe(CO)_5$ entsteht feinverteiltes Eisen, das mit 3 reagiert und bereits in der Hitze fallen violette Kristallnadeln von PcFe in der β-Modifikation[202] an. Da β-PcFe noch metallisches Eisen und/oder organische Verunreinigungen enthalten kann, die nach der beschriebenen Methode[201] nicht entfernt werden, wird das rohe β-PcFe zusätzlich jeweils 10 min mit 1 N HCl und 1 N NaOH gekocht und anschließend mit Wasser neutral gewaschen. Extraktion mit Aceton (12 h) und waschen mit Diethylether vervollständigen die Reinigung. Gegenüber der Literaturangabe von 50% konnte die Ausbeute auf 85% d.Th. gesteigert werden.

PcFe in der α-Modifikation wird am besten durch Sublimation an eine gekühlte Abscheidungsfläche[138], oder durch thermische Zersetzung von $PcFeL_2$ bei niederer Temperatur erhalten. Die Umfällung von PcFe aus conc. H_2SO_4 unter N_2-Schutzgas liefert ein Produkt, das nach dem IR-Spektrum α-PcFe sein könnte (Abb. 18, 19), aber nach der Elementaranalyse ca. 5% Schwefel enthält, der sehr fest gebunden ist.

Die durchgeführte TG/DTA Messung (Heizrate 5 K/min) ergab für dieses Produkt zwischen 200 und 395°C einen Massenverlust von

~5%, der von einer exothermen Reaktion (Maximum des DTA-Signals bei 385°C) begleitet wird. Als Rückstand der TG wird β-PcFe (IR) gefunden. Für die Phasenumwandlung von reinem α-PcFe in β-PcFe wird unter denselben Meßbedingungen kein DTA-Signal (und natürlich auch kein Massenverlust) beobachtet. Eine weitere Identifizierung des schwefelhaltigen "α-PcFe" wurde nicht durchgeführt. Die IR-Spektren von α-PcFe, "α-PcFe" und β-PcFe sind in den Abbildungen 18-20 gezeigt. Die Spektren von α- und β-PcFe sind identisch mit den Literaturspektren[202].

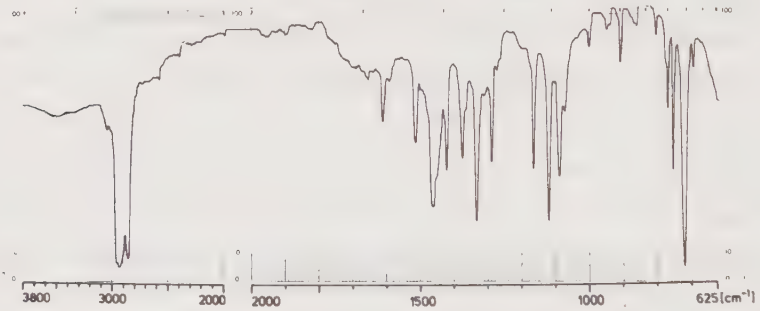


Abb. 18: IR-Spektrum (Nujol) von α-PcFe.

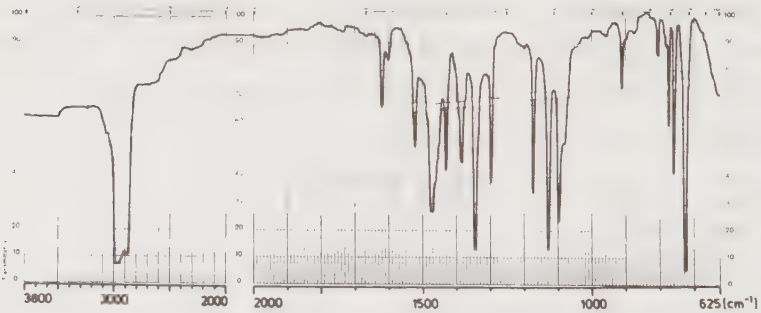


Abb. 19: IR-Spektrum (Nujol) von schwefelhaltigem "α-PcFe".

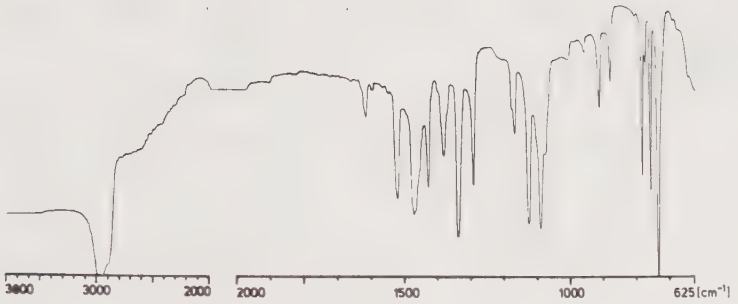


Abb. 20: IR-Spektrum (Nujol) von β-PcFe.

Zur Darstellung der bisaxial substituierten Komplexe $PcFeL_2$ stehen vier Methoden zur Verfügung:

a) Ist der Ligand L eine Flüssigkeit (z.B. Pyridin oder Piperidin), so wird PcFe mit dem Liganden in einer Soxhlet-Apparatur als $PcFeL_2$ extrahiert[173];

b) Im reinen flüssigen bzw. geschmolzenen Liganden läßt sich β-PcFe in einer heterogenen Reaktion ebenfalls zu $PcFeL_2$ umsetzen[141,167];

c) Ist der Ligand ein Feststoff (z.B. Imidazol, KCN), so wird er in einem geeigneten Lösungsmittel wie Aceton, Benzol oder Ethanol gelöst und mit dem festen PcFe unter Rückfluß gekocht[138,171];

d) Oder die Umsetzung erfolgt als homogene Reaktion über ein gelöstes $PcFeL_2$-Derivat durch Ligandenaustausch, wobei aber ein sehr großer Überschuß des neuen Liganden L' notwendig ist, um die Bildung gemischter Verbindungen des Typs PcFeLL' zu vermeiden[170,179].

Die Identifizierung der entstehenden, meist unlöslichen Produkte erfolgt bevorzugt durch spektroskopische und thermische Untersuchungsmethoden.

4.1.2. Synthese und Eigenschaften der Monomere $PcFeL_2$ 10

Zum Einarbeiten in die Thematik und zum Testen von Untersuchungsmethoden schien es sinnvoll, einige der bekannten $PcFeL_2$-Addukte (L = Pyridin, Piperidin und Benzylisocyanid) zu reproduzieren[171,173,179], sowie $PcFe(py\text{-}d_5)_2$ darzustellen. Als beste und schnellste Methode zur Herstellung von $PcFe(py)_2$ (10e) $PcFe(py\text{-}d_5)_2$ (10f) $PcFe(pip)_2$ (10g) und $PcFe(bzNC)_2$ (10h) erwies sich die heterogene Umsetzung von β-PcFe in einem 10-20fachen Überschuß des flüssigen Liganden unter N_2-Schutz bei Temperaturen zwischen 100 und 115°C (4-6 h). Beim Abkühlen fallen die Produkte als diamagnetische, violett bis dunkelblau glänzende, sehr feine Kristallpulver an, die abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 80°C getrocknet werden. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Extraktionsmethode nach BARRETT[173] liefert wegen der geringen Löslichkeit der $PcFeL_2$-Addukte innerhalb 24 h nur 0.3-0.5 g Produkt und bietet auch bezüglich der Reinheit der Materialien gegenüber der schnelleren heterogenen Umsetzungsmethode keinen Vorteil.

Die IR-Spektren der $PcFeL_2$-Addukte (Abb. 21-24) zeigen relativ geringe Unterschiede untereinander, wenn man von der starken $\nu_{N\equiv C}$-Schwingung in $PcFe(bzNC)_2$ bei 2165 cm^{-1} absieht. Als charakteristisch für die Bildung von $PcFeL_2$-Addukten mit sechsfach koordiniertem Eisen wird nach TAUBE[128] eine zusätzliche Bande

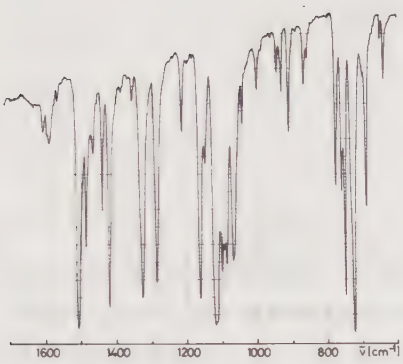


Abb. 21: IR-Spektrum (KBr) von $PcFe(py)_2$ (10e).

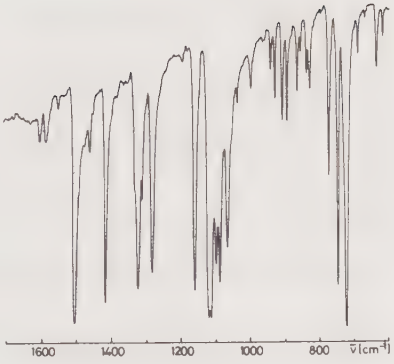


Abb. 22: IR-Spektrum (KBr) von $PcFe(py\text{-}d_5)$ (10f).

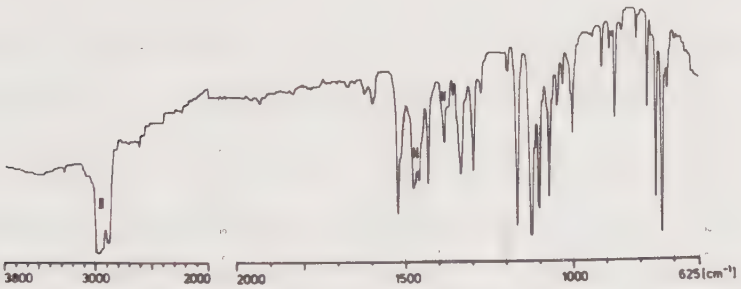


Abb. 23: IR-Spektrum (N=Nujol) von $PcFe(pip)_2$ (10g).

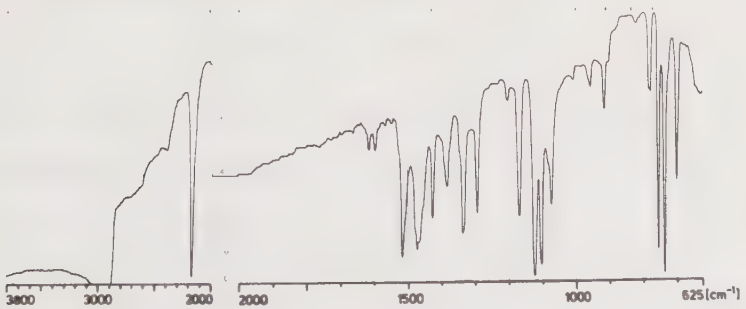


Abb. 24: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(bzNC)_2$ (10h).

um 1060 cm^{-1} gedeutet, die weder in β- noch in α-PcFe auftritt. (Für die weitere Diskussion der IR-Spektren: siehe Kap. 4.1.3.4.).

Pyridin, Piperidin und Benzylisocyanid sind einzähnige Liganden und können demnach keine Polymere der Struktur $[PcFeL]_n$ bilden. Pyrazin und substituierte Pyrazine wie 2-Methylpyrazin, 2,6-Dimethylpyrazin, 2-Ethylpyrazin und 2-Chlorpyrazin besitzen zwei koordinationsfähige Stickstoffatome mit freiem Elektronenpaar und könnten prinzipiell in der Lage sein, Polymere des Typs 9 zu bilden. Bei der Darstellung der Monomere 10a, 10k-10n wird deshalb mit einem großen Überschuß des freien Liganden gearbeitet, um eine eventuelle Nebenreaktion zum entsprechenden Polymer 9 zu unterbinden. Deshalb wurde von den oben beschriebenen Darstellungsmethoden die aussichtsreichste Methode für die Synthese monomerer $PcFeL_2$-Addukte angewandt: heterogene Umsetzung von β-PcFe in einem Überschuß des flüssigen bzw. geschmolzenen Liganden. Diese Methode ist zur Synthese von praktisch allen $PcFeL_2$- und R_mPcFeL_2-Addukten anwendbar. Wichtig ist jedoch, daß genügend Ligand verwendet wird und die Suspension rührbar bleibt, um vollständige Umsetzung zu erreichen. Bei kleineren Umsetzungsmengen (1 mmol PcFe) kann auch in einem geschlossenen Schlenkrohr, das vor dem Erwärmen kurz evakuiert wurde, gearbeitet werden. Allerdings ist dann darauf zu achten, daß ca. 10-20°C unter dem Siedepunkt des Liganden gearbeitet wird und das verwendete Schlenkrohr weit genug aus dem Heizbad ragt, um selbst als Luftkühler wirken zu können. Umsetzungen mit Liganden, die bei Raumtemperatur fest sind, werden am besten in einer abgeschmolzenen Glasampulle vorgenommen, die ganz in das Heizbad eingetaucht wird. Umsetzungstemperatur und -dauer liegen

je nach verwendetem Liganden und dessen Schmelz- bzw. Siedepunkt zwischen 80-175°C bei einer Reaktionszeit zwischen 4 und 24 h. Überschüssiger, bei Raumtemperatur flüssiger Ligand wird nach der Reaktion abgesaugt; feste Liganden werden im Hochvakuum absublimiert. Auswaschen des Liganden mit einem Lösungsmittel kann bei diesen Monomeren mit zweizähnigen Liganden L zu einer Polymerisation führen. So polymerisiert $PcFe(pyz)_2$ beim Versuch, überschüssiges Pyrazin mit Benzol, Chlorbenzol oder $CHCl_3$ auszuwaschen, während Methanol, Ethanol oder PE (Sdp. 60-90°C) das Monomer intakt lassen. Bei $PcFe(pyz)_2$ kann die Polymerisation zu 9a auch im Elektronenanregungsspektrum verfolgt werden (s. Kap. 4.1.4.5.).

Die Umsetzungen zu den $PcFeL_2$-Addukten verlaufen quantitativ und man erhält grüne, blaue oder violette, pulvrige oder mikrokristalline Produkte. Die Festkörper sind luft- und feuchtigkeitsstabil, im Falle von paz und dabco als Liganden jedoch hygroskopisch. $PcFeL_2$-Addukte mit L = py, paz, dabco und bpy sind in organischen Lösungsmitteln sehr schwerlöslich; so sind von manchen der monomeren Verbindungen nur unter Zusatz von freiem Liganden im Lösungsmittel genügend hohe Konzentrationen für die Aufnahme eines Elektronenanregungsspektrums erreichbar. Alle substituierten Pyrazine machen die Addukte 10k-10n in $CDCl_3$ so gut löslich, daß Kernresonanzspektren aufgenommen werden können (Kap. 4.1.3.3.). Ebenfalls gut löslich in $CDCl_3$ ist $PcFe(bzNC)_2$ (10h). Die Lösungen der Phthalocyanin-Addukte sind jedoch sauerstoffempfindlich und es kann oxidiertes PcFe entstehen (Kap. 4.2.).

Umsetzungsversuche mit 2,5-Dimethyl- bzw. 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin verliefen ergebnislos. Trotz vielfältiger Variation der Reaktionsbedingungen und schonender Umsetzungsversuche bei Raumtemperatur konnte immer nur das eingesetzte β-PcFe zurückgewonnen werden. Offensichtlich wirken die o-ständig zu den N-Atomen stehenden Methylgruppen der Ausbildung einer koordinativen Bindung zum Eisen in 11 entgegen (sterische Hinderung). Da 2,5-Dimethylpyrazin nicht mehr mit 11 reagiert, sollte auch in allen in 2- bzw. 2,6-Stellung substituierten Pyrazinen das N^1-Atom sterisch gehindert sein und somit die Synthese von Polymeren des Typs 9 schwierig oder gar unmöglich werden. In der älteren Literatur ist jedoch die Synthese eines $PcFeL_2$-Addukts mit L = 2-Methylpyridin beschrieben[175], das wegen der sterischen Hinderung - vergleichbar mit der in 2,5-Dimethylpyrazin - keine Bindung zu PcFe ausbilden sollte. Neuere Versuche, die Darstellung von PcFe(2-methylpyridin)$_2$ zu reproduzieren, sind fehlgeschlagen[178] und es muß angenommen werden, daß das früher beschriebene Produkt nicht die angegebene Zusammensetzung hatte. Syntheseversuche mit dib als Liganden lieferten nie das Monomer 10b, sondern stets polymeres $[PcFe(dib)]_n$ (9b).

4.1.3. Diskussion der Untersuchungsmethoden

Während die Umsetzung von PcFe mit den N- und C-Donor-Liganden zu 10a-n relativ einfach erscheint, gestaltet sich die Identifizierung der entstehenden Produkte schwierig. Viele der geläufigen physikalischen Schnelluntersuchungsmethoden wie IR-, FIR-, NMR- oder Massenspektroskopie besitzen in der Pc-Chemie nur eine be-

grenzte Anwendbarkeit und Aussagekraft. Dies ist im wesentlichen auf folgende Eigenschaften der monomeren und polymeren Phthalocyaninatoeisen-Addukte 9 und 10 zurückzuführen:

1. auf die Größe der Addukte 9 und 10 (Molmasse);
2. auf ihre relativ komplizierte Struktur;
3. auf die Unlöslichkeit vieler Monomere 10 und aller Polymere 9.

Die Identifizierung und Charakterisierung der Produkte, sowie Aussagen über deren Reinheit, sind nur durch Kombination vieler verschiedener Untersuchungsmethoden möglich.

4.1.3.1. Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse

Infolge der hohen Temperaturstabilität von PcFe unter Luftabschluß[203] (Kap. 4.2.) lassen sich die Verbindungen 10a-n thermisch zu definierten Endprodukten zersetzen:

$$PcFeL_2 \xrightarrow[N_2\text{-Atmosphäre}]{\Delta} \beta\text{-PcFe} + 2L\uparrow$$

SCHEMA 3

Mit der Thermogravimetrie (TG) wird der dabei auftretende Massenverlust, verursacht durch den abgespaltenen flüchtigen Liganden L, bestimmt, die erste Ableitung gebildet (DTG) und simultan eine Differenzthermoanalyse (DTA) durchgeführt. Von den Komplexen 10 werden jeweils 80-100 mg eingewogen und unter gleichen Bedingungen vermessen (Tab. 1). Wird das Temperaturprogramm bei 450-500°C

beendet, so bleibt nach der Zersetzung von 10 (Schema 3) als Festkörper β-PcFe zurück (IR[202]). Wenn es um die Bestimmung des Verhältnisses PcFe : flüchtigem Liganden geht, ist die Thermogravimetrie deshalb schlechthin ideal. In Abb. 25a ist die thermische Analyse von $PcFe(pyz)_2$ (10a) dargestellt.

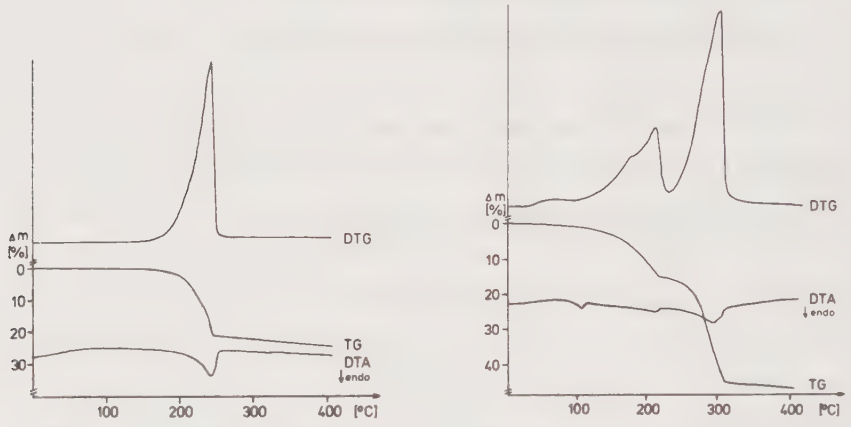


Abb. 25: TG-, DTG- und DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von a) $PcFe(pyz)_2$ (10a) und b) $PcFe(bpy)_2 \cdot bpy$.

Die gefundenen Massenverluste für 10 (Tab. 1) stimmen sehr gut mit den berechneten Massenverlusten für die Abspaltung von zwei Liganden aus $PcFeL_2$ überein (Schema 3). Eine Ausnahme davon ist 10c, das bei der üblichen Herstellungsmethode als $PcFe(bpy)_3$ anfällt (TG; Abb. 25b). Plausibel ist aber nur die Koordination zweier bpy-Moleküle an PcFe; das dritte Molekül könnte demnach als nicht koordiniertes "Solvensmolekül" im Kristallgitter eingebaut sein. Die thermische Analyse bestätigt diese Annahme, da

Tab. 1: Thermische Analyse von 10[a].

Verbindung	Abspaltung der Liganden		DTA-Signal[b]
	Temperaturbereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	T_{max} [°C]
10a $PcFe(pyz)_2$	160-245	22.0/21.6	240-
$PcFe(bpy)_2 \cdot bpy$	110-210[c]	45.2/47.0	110-[d]
	220-300		300-
10c $PcFe(bpy)_2$	220-300	35.5/34.7	300-
10d $PcFe(dabco)_2$	120-205[e]	28.3/29.3	200-
	205-265		250-
			260-
10e $PcFe(py)_2$	175-260	21.8/20.6	255-
10f $PcFe(py\text{-}d_5)_2$	180-255	22.8/22.8	250-
10g $PcFe(pip)_2$	185-255	25.9/25.9	250-
10h $PcFe(bzNC)_2$	200-290	29.2/27.0	285-
10i $PcFe(paz)_2$	205-290	23.3/24.3	285-
10k $PcFe(mepyz)_2$	170-230	24.9/24.4	225-
10l $PcFe(me_2pyz)_2$	170-245	27.6/27.2	240-
10m $PcFe(etpyz)_2$	145-215	27.6/26.6	210-
10n $PcFe(Clpyz)_2$	145-200	28.7/27.7	195-

a) Simultane TG/DTG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min, Endtemperatur ca. 500°C, TG-Rückstand β-PcFe (IR). Beide gebundene Liganden werden in einer Stufe (TG) abgespalten (Ausnahme: 10d). b) -: endotherm. c) Abspaltung des im Kristallverband enthaltenen, nicht koordinierten bpy; Δm ber.: 15.1%, gef.: 15.6%.

d) Endothermes Schmelzen des nicht koordinierten bpy.

e) Die Abspaltung des Liganden erfolgt in zwei ineinander übergehende Stufen.

der Verlust der Liganden in zwei getrennten Stufen im Verhältnis 1 : 2 erfolgt. Das erste Molekül bpy wird zwischen 110-210°C abgegeben, die nächsten zwei zwischen 220-300°C. Der Verlust des ersten bpy-Moleküls wird in der DTA mit einem endothermen Signal bei 110°C eingeleitet. Dieses Signal stammt aus dem energieverzehrenden Aufschmelzen des nicht koordinierten Liganden im Kristallverband. Das dann zu beobachtende Abdampfen des bpy (TG) wird in der DTA mit einem endotherm abfallenden Signal begleitet. Wenn das ganze "Solvens-bpy" aus dem zurückbleibenden $PcFe(bpy)_2$ entfernt ist (TG), schwingt auch die DTA-Kurve auf die Null-Linie zurück. Ab 220°C erfolgt dann die thermische Abspaltung der koordinierten Liganden aus 10c, die in der DTA mit einem endothermen Signal bei 300°C begleitet wird.

Neben der eindeutigen Feststellung des Gehalts an bpy in $PcFe(bpy)_2 \cdot bpy$ liefert die TG gleichzeitig auch den Hinweis, wie das zusätzliche, nicht koordinierende Molekül bpy entfernt werden kann, ohne 10c thermisch zu zerstören. Erhitzt man $PcFe(bpy)_2 \cdot bpy$ 30 min im N_2-Strom auf 200°C, so erhält man reines $PcFe(bpy)_2$ (10c) (Tab. 1). Daß $PcFeL_2$-Addukte Ligandenmoleküle im Kristallgitter enthalten können, wird auch durch die Röntgenstrukturanalyse von $PcFe(4\text{-methylpyridin})_2 \cdot 2(4\text{-Methylpyridin})$ bestätigt[182]. In früheren TG/DTA-Untersuchungen an $PcFeL_2$-Addukten wurden teilweise ebenfalls zusätzliche Liganden L_x (x = 2, 3, 4) in den Komplexen festgestellt[172,200]. Bis auf $PcFe(dabco)_2$ werden bei allen $PcFeL_2$-Addukten beide koordinierte Liganden in einer Stufe abgespalten. In 10d erfolgt die Abspaltung von dabco in zwei ineinander übergehende Stufen. Das in der TG beobachtete Zwischenprodukt kann

deshalb nicht rein dargestellt und seine Zusammensetzung nicht ermittelt werden.

Will man die thermischen Stabilitäten der Monomere 10 untereinander vergleichen, so eignen sich dazu am besten die Maxima der DTA-Signale (Tab. 1). Alle Ligandenabspaltungen erfolgen endotherm, wobei das registrierte Signal die Summe aller Energieumsätze darstellt, die bei der Ligandenabspaltung auftreten (Bindungsbruch PcFe...L_2, Abdampfen des Liganden, eventuelle Phasenumwandlung des zurückbleibenden Festkörpers). Die von KOBAYASHI an $PcFeL_2$-Addukten gemachten DTA-Untersuchungen sind aber nicht direkt mit den Werten in Tab. 1 vergleichbar, da andere Meßbedingungen angewandt wurden[172]. Die von ihm verwendete höhere Aufheizrate (10 K/min) verschiebt das Maximum des DTA-Signals zu einer höheren Temperatur (z.B. 10e: 290°C) als bei einer Heizrate von 2 K/min (Tab. 1; 10e: 255°C).

Außer der zitierten Arbeit von KOBAYASHI[172] ist keine systematische Arbeit über die thermische Analyse von $PcFeL_2$-Addukten bekannt. Die thermischen Stabilitäten der Monomere 10 (Tab. 1) lassen sich weder aus der Einteilung der Liganden in aliphatische und aromatische Amine ableiten, noch lassen sie sich mit der Basenstärke[204] der Aminliganden korrelieren. Das stark basische Piperidin (pK_a = 11.3), Pyridin (pK_a = 5.2) oder das schwach basische Pyrazin (pK_a ~1) bilden $PcFeL_2$-Komplexe mit fast gleicher thermischer Stabilität (10e: DTA-Maximum = 255°C; 10g: 250°C; 10a: 240°C). Aliphatische Amine, die nur σ-Donor-Bindungen zum Eisen in PcFe eingehen können, bilden praktisch gleich stabile

$PcFeL_2$-Komplexe wie die aromatischen Amine, bei denen π-Rückbindung möglich sein sollte. Aus geometrischen Gründen, die sich aus der Röntgenstrukturanalyse von $PcFe(4\text{-pic})_2$ [182] ergeben, ist aber auch bei aromatischen Aminliganden eine π-Rückbindung nur schwer vorstellbar [178]. Sowohl zum d_{xz}- wie auch zum d_{yz}-Orbital des Eisens ist die Ebene des Pyridinrings in $PcFe(4\text{-pic})_2$ um 45° verdreht und damit ist eine Überlappung der für die Rückbindung verantwortlichen Orbitale praktisch ausgeschlossen.

4.1.3.2. Massenspektroskopie

Massenspektroskopische Untersuchungen an den Phthalocyaninen 1, 2 oder 8 sind möglich, wenn diese unzersetzt sublimierbar sind. Da die Verbindungen meist sehr schwer flüchtig sind, werden hohe Temperaturen im Probeneinlaßsystem benötigt. Als Folge der hohen Temperaturen können thermische Zersetzungsreaktionen auftreten, wie sie z.B. für PcFe(III)R (R = Alkyl, Aryl) beobachtet wurden [205]. Da die $PcFeL_2$-Addukte 10 thermisch weniger stabil sind als PcFe(III)R, kann der $(PcFeL_2)^+$-Molpeak nicht erhalten werden. Bevor der $PcFeL_2$-Komplex verdampft, werden im geheizten Einlaßsystem bereits die axialen Liganden abgespalten (vgl. Tab. 1) und die L^+-Molekülionenpeaks im MS gefunden. Bei höherer Temperatur verdampft auch PcFe und man erhält bei m/e = 568 das Molekülion $PcFe^+$. Auch mit der schonenden Felddesorptionsmethode gelingt es nicht, $(PcFeL_2)^+$ im MS zu erhalten.

4.1.3.3. Kernresonanzspektroskopie

Wegen der geringen Löslichkeit der meisten $PcFeL_2$-Komplexe sind nur wenige NMR-spektroskopische Untersuchungen von diesen Komplexen bekannt[170,206,207]. Ausführlich wurden von KENNEY und Mitarbeitern $PcMR_2$-Systeme untersucht (M = Si, Ge), wobei R hauptsächlich raumerfüllende Gruppen sind, die die Verbindungen leichter löslich machen[207,208].

Als planare 18 π-Elektronenheteroaromaten haben die Phthalocyanine 1 und 2 einen ausgeprägten Ringstrom, der die Lage der Signale im ^{1}H-NMR-Spektrum beeinflußt. Die aromatischen Protonen des Pc-Rings werden bei tiefem Feld mit dem typischen Muster eines AA'BB'-Systems gefunden[209] (vgl. Abb. 28-32). Die chemischen Verschiebungen dieser Protonen lassen sich auf der Basis des Ringstrommodells durch MO-LCAO-Berechnungen theoretisch ermitteln; diese Werte stimmen gut mit den experimentellen Werten überein[210].

Die Auswirkung des ausgedehnten aromatischen Ringstroms auf die Protonen der axial oberhalb bzw. unterhalb des Pc-Rings stehenden Liganden L in $PcFeL_2$ läßt sich eindrucksvoll am Beispiel L = n-Butylamin demonstrieren, das über die Aminogruppe an PcFe koordiniert ist[207]. Gegenüber dem freien Liganden werden die NH_2-Protonen in PcFe(n-butylamin)$_2$ um 8.5; α-H um 5.7; β-H um 2.8; γ-H um 2.2 und δ-H um 1.4 ppm zu höherem Feld verschoben. Wegen diesem eindrucksvollen Effekt wird PcFe auch zur Verwendung als NMR-Shiftreagenz vorgeschlagen[211].

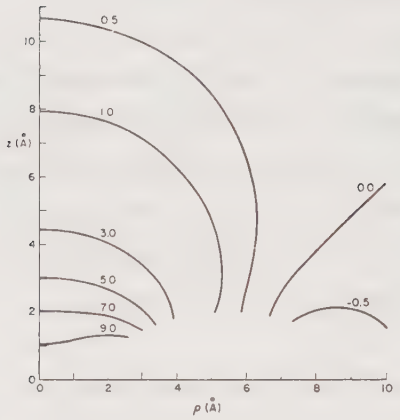
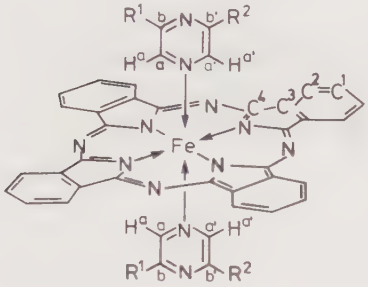


Abb. 26: Graphische Darstellung der Linien gleicher Abschirmung des Phthalocyaninrings in ppm. Der Ursprung des Koordinatensystems ist identisch mit der Lage des Eisenatoms in PcFe, die Ordinate z repräsentiert den Abstand des Protons (in Å) vom Eisenatom entlang der vierzähligen Achse, die Abszisse ρ repräsentiert dessen Abstand vom Eisenatom entlang der Ringebene.

Eine Abschätzung dieser Inkremente der chemischen Verschiebung für die Protonen der axial stehenden Liganden in $PcFeL_2$ ist aus der Graphik in Abbildung 26 zu entnehmen. Je weiter die Protonen vom Zentrum des Phthalocyaninrings entfernt sind, umso geringer ist das Verschiebungsinkrement zu höherem Feld[206].

Von den löslichen Monomeren 10h, 10k-10n können in $CDCl_3$ ^1H- und ^{13}C-NMR-Spektren aufgenommen werden. Dazu werden gesättigte Lösungen der Monomere hergestellt (ca. 10^{-3}M) und durch Zentrifugieren

überschüssiger Feststoff entfernt. Entgegen der Literaturmeinung[206,207] sind gelöste $PcFeL_2$-Addukte luftempfindlich und können zu PcFe(III)-Derivaten oxidiert werden (vgl. Kap. 4.2.). Es empfiehlt sich deshalb, das $CDCl_3$ zu entgasen und mit Stickstoff zu sättigen.



10k-n

k: R^1 = H, R^2 = CH_3
l: R^1 = R^2 = CH_3
m: R^1 = H, R^2 = C_2H_5
n: R^1 = H, R^2 = Cl

Abb. 27: Benennung der Atome in $PcFeL_2$ für die Zuordnung der NMR-Signale (vgl. auch Tab. 2).

Die ^{1}H-NMR-Spektren von 10h, 10k-10n (Abb. 28-32) zeigen in Übereinstimmung mit den abstandsabhängigen Verschiebungsinkrementen (Abb. 26), daß die Abschirmung für die nahe am Pc-Ring stehenden Protonen H^a deutlich stärker ist, als für die weiter vom Pc-Ring entfernten Protonen H^b. Die Protonen der substituierten Pyrazine in $PcFeL_2$ (vgl. Abb. 27) werden gegenüber den Werten der freien Liganden um ca. 6.4 ppm (H^a), um ca. 2.5 ppm (H^b) und um ca. 1.6 ppm (Alkylprotonen) nach höherem Feld verschoben. H^a und $H^{a'}$ in 10k und 10m sind in den Spektren gerade noch aufgelöst. Das Singulett von $H^{a'}$ fällt mit einem Zweig des Dubletts von H^a zusammen. Die Zuordnung der ^{1}H-Kernresonanzsignale (Abb. 28-32), die Integration und die chemischen Verschiebungen der freien Liganden sind in Tabelle 2 aufgeführt.

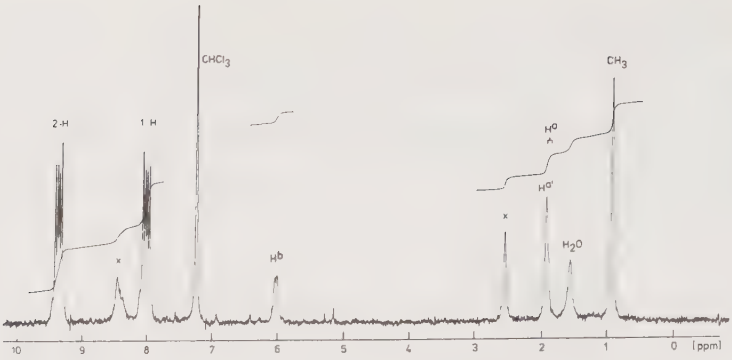


Abb. 28: ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(mepyz)_2$ (10k);
x = freier Ligand.

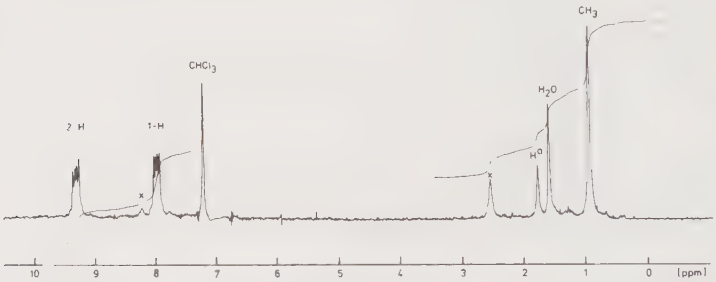


Abb. 29: ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(me_2pyz)_2$ (10l);
x = freier Ligand.

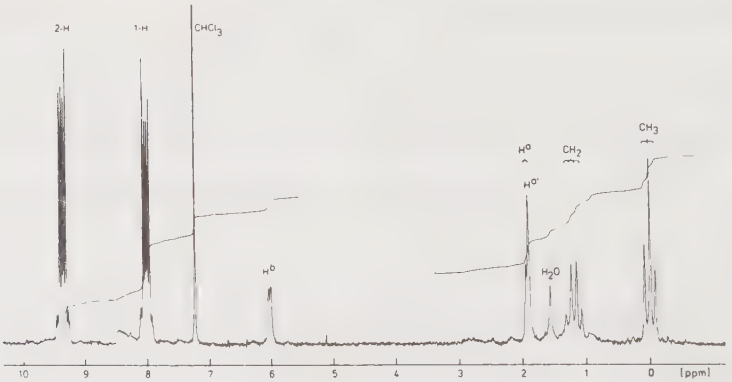


Abb. 30: ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(etpyz)_2$ (10m).

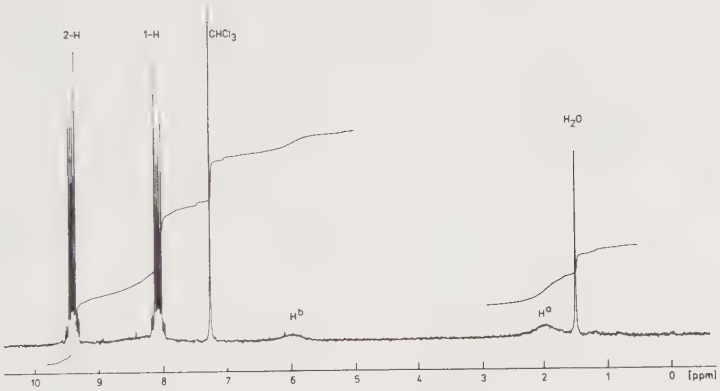


Abb. 31: ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(Clpyz)_2$ (10n).

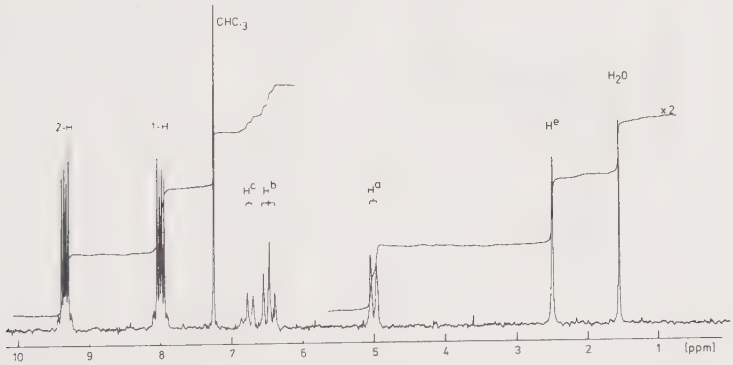
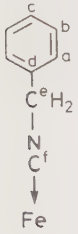
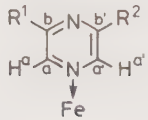


Abb. 32: ^{1}H-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(bzNC)_2$ (10h).

Tab. 2: ^{1}H-NMR-Spektren von 10h und 10k-10n in $CDCl_3$. δ in ppm gegen $CDCl_3$ (7.24 ppm)[a].

	$H^a/H^{a'}$	H^b/R	Phthalocyanin[b]
10h $PcFe(bzNC)_2$[c]	5.00,d(8Hz)	6.46,t(7Hz)	9.31; 7.98
	[4H]	[4H]	[8H]; [8H]
10k $PcFe(mepyz)_2$	1.92,d(3Hz)/1.94,s	6.01,s/0.95,s	9.35; 8.00
	[2H]/[2H]	[2H]/[6H]	[8H]; [8H]
10l $PcFe(me_2pyz)_2$	1.73,s	-/0.89,s	9.35; 8.00
	[4H]	-/[12H]	[8H]; [8H]
10m $PcFe(etpyz)_2$	1.96,d(3Hz)/1.94,s	6.03,d(3Hz)/1.23,q(7.5Hz);0.03,t (7.5Hz)	9.35; 8.00
	[2H]/[2H]	[2H]/[4H];[6H]	[8H]; [8H]
10n $PcFe(Clpyz)_2$	2.0,breit	6.0,breit/-	9.39; 8.06
	[4H]	[2H]	[8H]; [8H]





a) Daten der freien Liganden:
bzNC: 7.30(Ar-H); 4.53(CH_2)
mepyz: 8.36(Ar-H); 2.50(CH_3)
me_2pyz: 8.12(Ar-H); 2.48(CH_3)
etpyz: 8.40(Ar-H); 2.85q(CH_2); 1.32t(CH_3)
Clpyz: 8.55(Ar-H)

b) AA'BB'-System. Signalgruppe um 9.3 ppm entspricht 2-H, um 8.0 ppm 1-H (vgl. Abb. 27)

c) H^c: 6.73,d(7Hz),[2H]; H^e: 2.49,s[4H]

Die erhaltenen ^{1}H-NMR-Spektren belegen eindeutig die Reinheit und den Diamagnetismus der vermessenen $PcFeL_2$-Addukte. Ferner stimmt die Protonenintegration mit dem Verhältnis 2 : 1 von Ligand zu PcFe überein. Mit Hilfe der unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der Protonen in Abhängigkeit von ihrer Entfernung vom Pc-Ring ist auch eine genaue Beschreibung der Struktur der $PcFeL_2$-Komplexe möglich. In Lösung sind die substituierten Pyrazine stets nur über das sterisch nicht gehinderte Stickstoffatom (N^4) an das Eisen in PcFe gebunden. Substituenten R (R = CH_3, C_2H_5, Cl) blokkieren offensichtlich den o-ständigen Stickstoff und somit kann dieses Stickstoffatom (N^1) keine N → Fe-Bindung ausbilden. Dieses spektroskopische Ergebnis steht auch im Einklang mit den gescheiterten Umsetzungsversuchen von PcFe mit 2,5-Dimethyl- bzw. Tetramethylpyrazin.

Neben ^{1}H- können von den sehr gut löslichen Monomeren 10h, 10k und 10l auch ^{13}C-NMR-Untersuchungen bei einer Meßfrequenz von 100 MHz durchgeführt werden (Abb. 33-36). Da von $PcFeL_2$ oder ähnlichen Phthalocyaninderivaten bisher keine ^{13}C-NMR-Vergleichsdaten erhältlich waren, wurde eine Zuordnung der ^{13}C-Signale mittels Off-Resonance-Spektren von 10h und 10k vorgenommen.

Die Signale bei 20.3 ppm (Abb. 33 und 34) sind eindeutig den sp^3-hybridisierten C-Atomen der Methylgruppen in 10k bzw. 10l, das Signal bei 45.0 ppm (Abb. 35; 10h) ist der Methylengruppe des Benzylisocyanidliganden zuzuordnen. Von den vier nichtäquivalenten C-Atomen des Pc-Rings geben zwei im Off-Resonance-Spektrum infolge der direkten C-H-Kopplung ein Dublett (C^1 und C^2); C^3 und

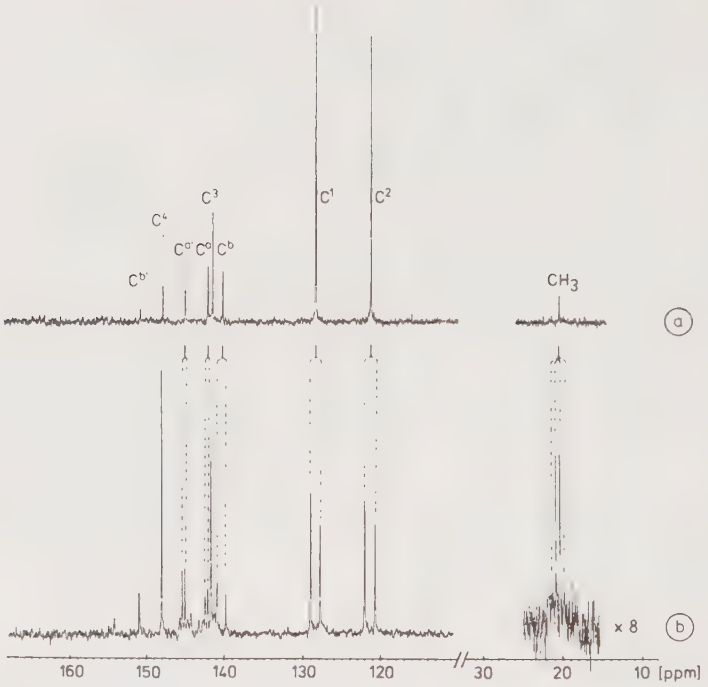


Abb. 33: ^{13}C-NMR-Spektren ($CDCl_3$) von $PcFe(mepyz)_2$ (10k).

a) ^1H-Breitband-Entkopplung.

b) CW-Off-Resonance-Entkopplung, Einstrahlung bei 2.7 ppm.

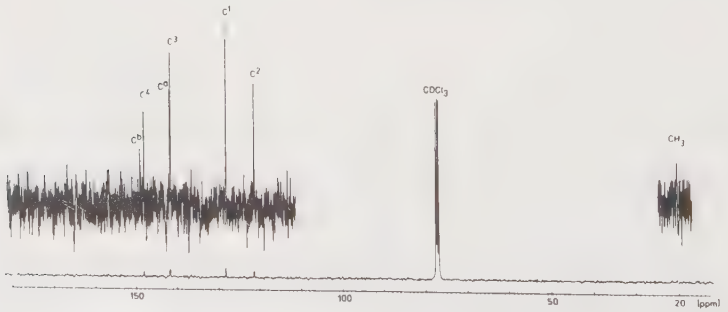


Abb. 34: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(me_2pyz)_2$ (10l).

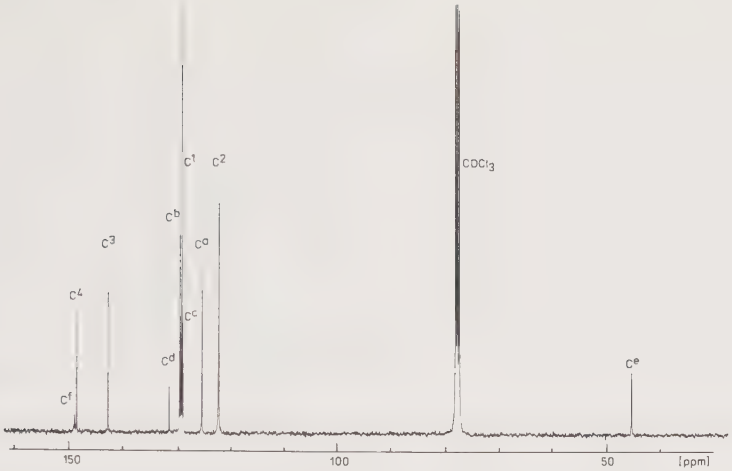


Abb. 35: $^{13}C\{^{1}H\}$-NMR-Spektrum ($CDCl_3$) von $PcFe(bzNC)_2$ (10h).

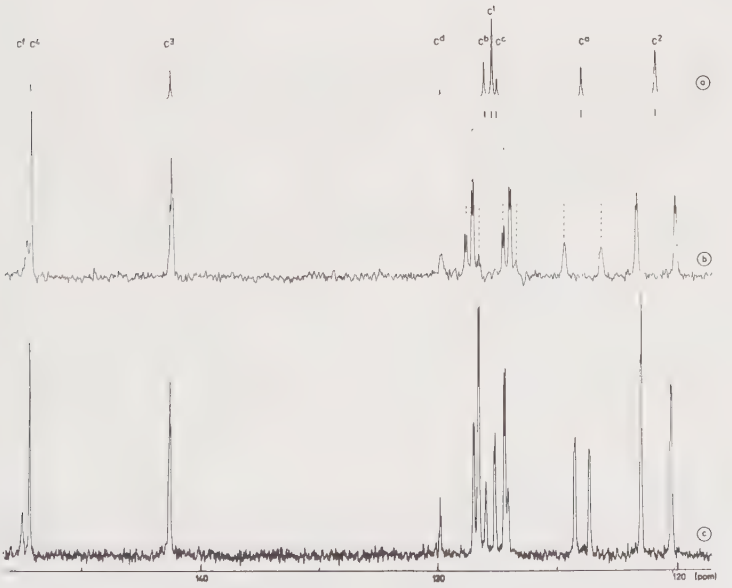


Abb. 36: ^{13}C-NMR-Spektren von 10h im Bereich von 120-150 ppm.
a) ^{1}H-Breitband-Entkopplung.
b) CW-Off-Resonance-Entkopplung, Einstrahlung bei 2.7 ppm.
c) Siehe b, jeoch Einstrahlung bei -0.5 ppm.

C^4 bleiben Singuletts. Die Zuordnung der Signale zu C^1, C^2 und C^3 (vgl. Abb. 27) gelingt damit und mit Hilfe der Acetylamino-Inkremente[212]. Die nach der Inkrementmethode berechneten Werte sind (in ppm): C^1 = 128.7 (gefunden: 127.7-128.3); C^2 = 118.6 (120.9-121.2); C^3 = 139.6 (141.2-141.6). Dieselbe Zuordnungsreihenfolge ergibt sich auch durch Verschiebungsvergleich mit den Werten des strukturell ähnlichen Dihydrodibenzotetraaza[14]annulens[213]. Das verbleibende C^4-Atom erscheint wegen der beiden benachbarten N-Atome im Vergleich zu C^1-C^3 am weitesten tieffeldverschoben (147.0-148.0 ppm). Für das entsprechende C-Atom in Porphyrinen wurden chemische Verschiebungen zwischen 147.3-149.3 ppm gefunden[214].

In 10l sollte C^b als quartäres C-Atom ein Signal bei tieferem Feld und mit geringerer Intensität (fehlender Kern-Overhauser-Effekt) als C^a zeigen (Abb. 34). Die in Tabelle 3 zugeordneten Signale (C^a = 141.7; C^b = 149.0 ppm) für 10l sind auch mit den Werten, die für den freien Liganden gefunden werden[215], vereinbar. Die Zuordnung von C^3 = 141.5 ppm und C^a = 141.7 ppm in 10l wird durch Intensitätsvergleich der C^1-C^4-Signale in den Breitband-entkoppelten ^{13}C-Spektren von 10h, 10k und 10l unterstützt.

Eine sichere Zuordnung der sp^2-hybridisierten C-Atome der Liganden h und k in den ^{13}C-NMR-Spektren wäre ohne die großen Unterschiede in den ^1H-chemischen Verschiebungen von $H^{a/a'}$ bzw. H^b (vgl. Tab. 2) in 10h und 10k nicht möglich. Eine selektive ^1H-Entkopplung ist in diesen Verbindungen als Interpretationshilfe

Tab. 3: $^{13}C\{^1H\}$-NMR-Daten der Komplexe 10h, 10k und 10l in $CDCl_3$.
δ in ppm gegen $CDCl_3$ (77.0 ppm)[a].

	Phthalocyanin:				Ligand:
	C^1	C^2	C^3	C^4	C^a-C^f
10h PcFe(bzNC)$_2$	127.7	120.9	141.2	147.0	124.0(C^a), 128.1(C^b), 127.5(C^c), 129.9(C^d), 45.0(C^e), 147.4(C^f)
10k PcFe(mepyz)$_2$	128.3	121.2	141.6	148.0	142.1(C^a), 145.1($C^{a'}$), 140.3(C^b), 150.8($C^{b'}$), 20.3($\underline{C}H_3$)
10l PcFe(me$_2$pyz)$_2$	128.1	121.2	141.5	147.9	141.7(C^a), 149.0(C^b), 20.3($\underline{C}H_3$)

a) Chemische Verschiebungen der freien Liganden:
bzNC: C^a = 127.6; C^b = 128.2; C^c = 125.9; C^d = 131.9; C^e = 44.7; C^f = 157.3.
mepyz[215]: C^a = 141.8; $C^{a'}$ = 144.7; C^b = 143.8; $C^{b'}$ = 154.0; $\underline{C}H_3$ = 21.6.
me$_2$pyz[215]: C^a = $C^{a'}$ = 141.5; C^b = $C^{b'}$ = 152.7.
Für die Zuordnung der C-Atome siehe Abb. 27 und Tab. 2.

möglich, aber wegen der langen Meßzeiten nicht sinnvoll. Eleganter läßt sich das Zuordnungsproblem lösen, indem eine ^{1}H-Entkopplungsfrequenz eingestrahlt wird, die relativ nahe bei der Resonanzfrequenz von $H^{a/a'}$ und weit von der Resonanzfrequenz von H^b (z.B. in 10h) entfernt ist. Dadurch werden die reduzierten C-H-Kopplungskonstanten ($^1J^r_{C,H}$) von C^a stärker beeinflußt als von C^b und es ergibt sich $^1J^r_{C^a,H} \sim {}^1J^r_{C^{a'},H} < {}^1J^r_{C^b,H}$ (vgl. Lit.[216]). Abb. 33b zeigt den Einfluß dieses Entkopplungsexperiments auf das ^{13}C-NMR-Spektrum von 10k. Die ^{1}H-Entkopplungsfrequenz entspricht dabei δ = 2.7 ppm. Etwa gleiche reduzierte Kopplungskonstanten weisen die Signale bei 142.1 und 145.1 ppm auf und sind deshalb C^a bzw. $C^{a'}$ zuzuordnen, wobei jeder Zweig des Dubletts von C^a infolge von $^2J^r_{C,H}$ nochmals zu einem Dublett aufgespalten ist. Für $C^{a'}$ kann diese Kopplung nicht auftreten, da $C^{b'}$ ein quartäres C-Atom ist. Das Dublett mit der größeren reduzierten Kopplungskonstante verbleibt für C^b (140.3 ppm), und das intensitätsschwache Singulett bei 150.8 ppm ist dem quartären $C^{b'}$-Atom zuzuordnen.

Analog zu 10k wurde auch die Zuordnung der ^{13}C-Signale in 10h vorgenommen (Tab. 3). Neben den ^{1}H-Breitband-entkoppelten NMR-Spektren (Abb. 35 und 36a) wurden teilgekoppelte Spektren mit ^{1}H-Entkopplungsfrequenzen entsprechend δ = 2.7 ppm (Abb. 36b) und δ = -0.5 ppm (Abb. 36c) aufgenommen. Auf die Änderung der Entkopplungsfrequenz spricht das Signal bei 124.0 ppm am stärksten an und es ist deshalb C^a zuzuordnen. Die Unterscheidung zwischen C^b (128.1 ppm) und C^c (127.5 ppm) wird zusätzlich über einen Intensitätsvergleich der Signale vorgenommen. Die Singuletts bei 129.9 ppm und 147.4 ppm werden den quartären C-Atomen C^d und C^f

zugeordnet. Das Signal des Kohlenstoffatoms der Isonitrilgruppe in 10h (C^f: 147.4 ppm) erfährt durch die Koordination an das Eisen in PcFe eine Hochfeldverschiebung um 9.9 ppm gegenüber dem Wert des freien Liganden, während für alle anderen C-Atome in 10h, 10k und 10l die Verschiebungsdifferenz 4 ppm nicht überschreitet.

Nach Abschluß der ^{13}C-NMR-Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit erschien 1981 eine Publikation über $PcFeL_2$-Komplexe (L = Tri-n-butylphosphin bzw. - phosphit), in der die chemischen Verschiebungen (^{13}C) nur getrennt nach sp^2-hybridisierten Kohlenstoffatomen des Phthalocyaninrings und den sp^3-hybridisierten Kohlenstoffatomen der Liganden L angegeben wurden; eine weitere Zuordnung der Signale wurde nicht vorgenommen[193].

4.1.3.4. IR- und FIR-Spektroskopie

IR- und FIR-Spektren von $PcFeL_2$-Addukten sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden[172,180,182]. In diesen, wie in einigen anderen Arbeiten, die sich mit der Einwirkung von Phenol-, Wasser-, Ethanol- oder Pyridin-Dampf auf PcFe-Schichten beschäftigen (die dabei entstehenden Produkte wurden nicht isoliert), werden die in den Spektren auftretenden Veränderungen gegenüber PcFe phänomenologisch beschrieben, aber kaum interpretiert[177,189-191]. Selbst bei der Ausgangsverbindung PcFe (und bei anderen PcM-Derivaten) sind Bandenzuordnungen nur ansatzweise gelungen und wegen der Komplexität des Makrocyclus wohl auch kaum vollständig durchführbar[143,202,217,218].

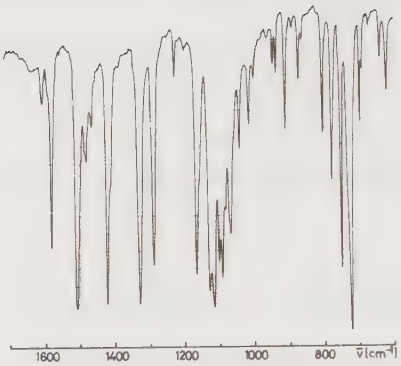


Abb. 37: IR (KBr) von $PcFe(pyz)_2$ (10a).

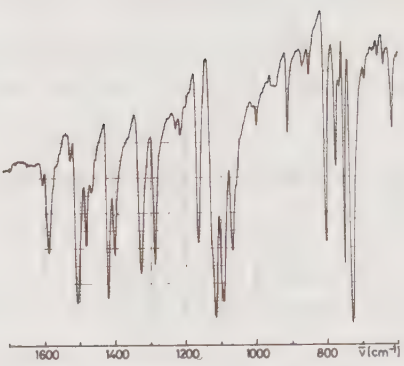


Abb. 38: IR (KBr) von $PcFe(bpy)_2$ (10c).

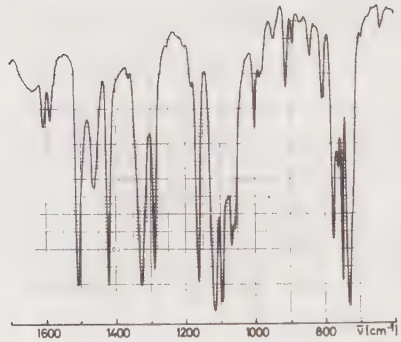


Abb. 39: IR (KBr) von $PcFe(dabco)_2$ (10d).

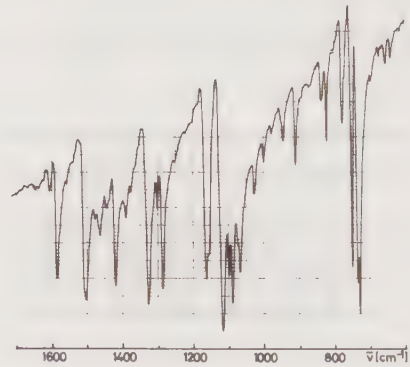


Abb. 41: IR (KBr) von $PcFe(mepyz)_2$ (10k).

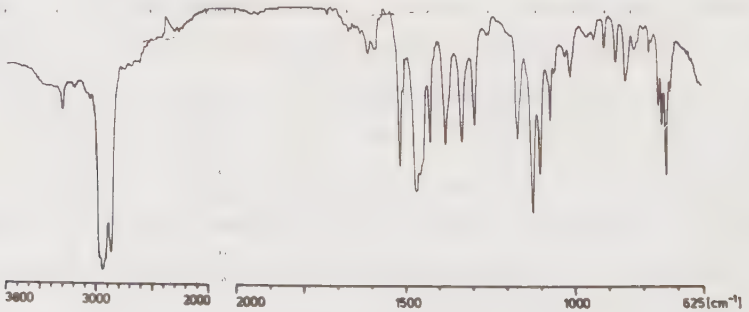


Abb. 40: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(paz)_2$ (10i).

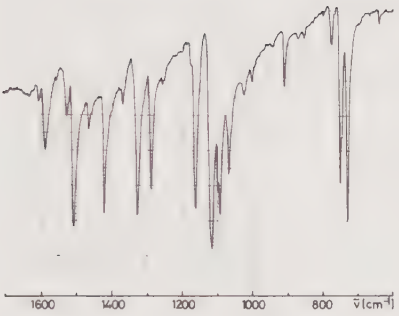


Abb. 42: IR (KBr) von $PcFe(me_2pyz)_2$ (10l).

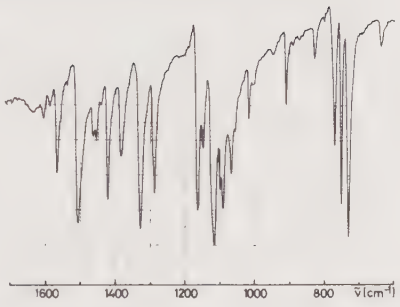


Abb. 44: IR (KBr) von $PcFe(Clpyz)_2$ (10n).

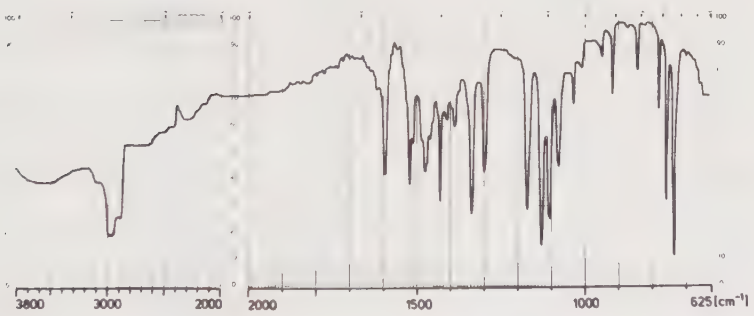


Abb. 43: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(etpyz)_2$ (10m).

Vergleicht man die IR-Spektren von 10a, 10c-10n (Abb. 21-24 und 37-44) mit dem der Ausgangsverbindung β-PcFe (Abb. 20), so können die auftretenden Veränderungen nach ihrer Zugehörigkeit zu 11 bzw. zu den axialen Liganden in mehrere Gruppen eingeteilt werden. Durch ihre exponierte Lage lassen sich $\nu_{N\equiv C}$ bei 2165 cm^{-1} ($PcFe(bzNC)_2$ (10h), Abb. 24), sowie ν_{N-H} bei 3275 cm^{-1} ($PcFe(pip)_2$ (10g), Abb. 23) und 3285 cm^{-1} ($PcFe(paz)_2$ (10i), Abb. 40) eindeutig den axialen Liganden in $PcFeL_2$ zuordnen. Ebenso eindeutig lassen sich in allen Monomeren 10a, 10c-10n folgende Banden, die sich durch Komplexierung nicht oder nur geringfügig ändern, dem PcFe-Makrocyclus zuordnen: 730, 750, 775, 910, 1165, 1290, 1330, 1420 und 1510 cm^{-1} (vgl. Lit.[189-191,202]). Ferner sind bei allen $PcFeL_2$-Komplexen (L = Amin) zwischen 1060-1130 cm^{-1} mindestens 5 Banden gegenüber 3 Banden in β-PcFe zu beobachten. Zur besseren Übersicht sind in Tabelle 4 IR-Banden im Bereich zwischen 600-1700 cm^{-1} für β-PcFe, sowie für die $PcFeL_2$-Addukte 10a, 10c, 10e und 10f aufgelistet. Da die Lage und die Anzahl dieser Banden praktisch unabhängig von der Art der axialen Aminliganden L ist, erscheint ihre Zuordnung zum Phthalocyaninringsystem gerechtfertigt[177]. Die Zuordnung wird ferner durch einen Vergleich der Spektren von $PcFe(py)_2$ und $PcFe(py\text{-}d_5)_2$ bestätigt (Abb. 21 und 22; Tab. 4). Die IR-Spektren zeigen nur die erwarteten Bandenverschiebungen aufgrund der H/D-Isotopensubstitution[219], während die übrigen Absorptionen im Bereich 1060-1130 cm^{-1} unverändert bleiben. Aus diesen Beobachtungen ist zu schließen, daß es sich bei den beschriebenen Banden um Absorptionen des Pc-Makrocyclus handelt, die als Folge der Komplexierung von PcFe durch Aminliganden eine signifikante Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit erfahren[177].

Tab. 4: IR-Daten von β-PcFe, $PcFe(pyz)_2$ (10a), $PcFe(bpy)_2$ (10c), $PcFe(py)_2$ (10e) und $PcFe(py\text{-}d_5)_2$ (10f) aus KBr-Spektren.

β-PcFe	10a	10c	10e	10f
1607 w	1610 w	1605 vw	1609 w	1610 w
			1598 w	
	1592 sh		1591 w	1592 w
1589 vw	1581 s	1589 m	1588 sh	1589 sh
	1559 vw		1569 vw	
				1558 vw
		1530 w		
1511 s	1508 vs	1508 s	1509 vs	1508 vs
1507 sh	1487 sh			
	1482 m	1483 m	1487 s	
1466 m	1467 w	1467 w	1468 w	1466 w
	1421 vs		1441 m	
1421 s	1413 sh	1421 s	1421 s	1420 s
	1328 vs	1402 m		1357 w
1331 vs	1288 s	1328 s	1327 s	1327 s
1289 s		1290 s	1287 s	1316 m
	1229 w			1286 s
		1214 w	1216 m	
1172 m	1165 s			
1161 s	1159 sh	1161 s	1163 vs	1162 vs
	1128 vs		1150 m	
1128 vs	1114 vs	1125 sh	1120 vs	1122 vs
	1100 s	1118 vs	1113 vs	1114 vs
		1100 sh	1101 s	1101 s
1095 sh	1090 s		1095 s	
1082 vs	1082 m	1091 vs	1088 s	1090 s
	1068 s		1070 s	1070 s
	1042 m	1069 s	1067 sh	
			1043 w	1042 w
1000 vw	1014 w	1000 w	1002 w	1002 w
954 w	1001 vw			
948 w	963 vw		944 w	946 w
	947 w		931 w	932 w
908 m	938 w	910 m	911 m	911 m
	910 m			897 m
875 m	872 w		868 w	868 w
	863 vw	851 w	858 w	858 w
	803 m			840 w
				835 sh
	778 m			830 w
800 w		801 vs		
779 s	749 s	775 s	777 s	776 m
770 m	721 vs	764 w	760 s	
752 vs		750 vs	749 vs	749 vs
730 vs	697 m	730 vs	723 vs	722 vs
688 vw	690 w	693 vw	689 s	690 w
	671 vw			670 vw
	640 w	656 vw	650 vw	
640 w	620 w	640 vw	639 w	637 w
		615 w		619 w

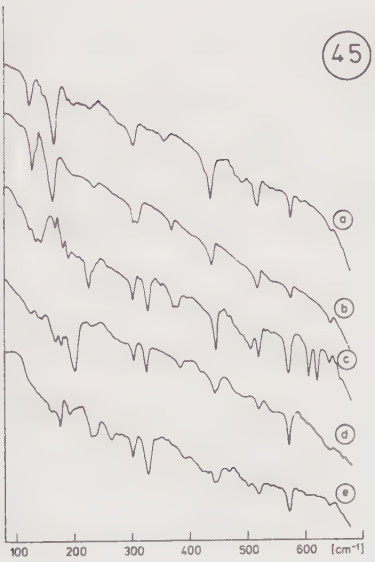
Für die noch verbleibenden IR-Banden in den Spektren der $PcFeL_2$-Addukte ist eine genaue Zuordnung zu Schwingungen der Liganden L nur dann möglich, wenn die Symmetrie des freien und des gebundenen Liganden betrachtet wird, und über entsprechende gruppentheoretische Ableitungen die IR-aktiven und IR-inaktiven Schwingungen, sowie deren Lage, bekannt sind. Wegen der Anzahl und Qualität der geforderten Bedingungen ist leicht einsehbar, daß solch eine systematische Bandenzuordnung nur in Ausnahmefällen durchgeführt werden kann.

Für Pyrazin als Liganden wird exemplarisch gezeigt, daß Banden bei 1581, 1229, 803, 697 und 690 cm^{-1} dem einzähnig koordinierten Pyrazin in 10a zugeordnet werden können. Der intensiven Bande bei 1581 cm^{-1} (Abb. 37) kommt besondere Bedeutung zu, da diese Bande aus Symmetriegründen im polymeren 9a nicht mehr auftreten sollte und somit zur Bestimmung des Polymerisationsgrades eingesetzt werden kann (Diskussion und Literaturangaben: siehe Kap. 4.1.4.4.). Analoge Betrachtungen sind auch für 4,4'-Bipyridin als Liganden in 9c und 10c möglich und kürzlich durchgeführt worden[118,220]. Banden bei 1589, 1483, 1402, 1214 und 801 cm^{-1} in 10c sind durch Vergleich mit der Bandenlage des freien Liganden dem koordinativ gebundenen bpy zuzuordnen[221].

FIR-Spektren der neu dargestellten Verbindungen 10a, 10c, 10i-10n, sowie als Vergleich die von α- und β-PcFe sind in den Abb. 45 und 46 dargestellt. Wegen fehlender Vergleichsdaten sind definitive Zuordnungen praktisch nicht möglich. Die einzigen Zuordnungsvor-

schläge für $PcFeL_2$-Addukte sind von ZOCCHI[182] für L = 4-Methylpyridin mit $\gamma(M\text{-}N_{Pc})$ = 330 cm^{-1} und $\delta(N_{Pc}\text{-}M\text{-}N_{Pc})$ = 160 cm^{-1} bekannt. Während die Bande um 330 cm^{-1} in allen $PcFeL_2$-Addukten (Abb. 45 und 46) deutlich zu erkennen ist, kann eine Identifizierung der Deformationsschwingung wegen der vielen Banden mit unterschiedlicher Intensität im Bereich um 160 cm^{-1} nicht erfolgen.

Weitere Banden um 640, 570, 520, 440, 367, 300 und 235 cm^{-1}, die unabhängig von der Art des axialen Liganden in $PcFeL_2$ auftreten, können nach KOBAYASHI[217, 218] Schwingungen des PcFe-Makrocyclus zugeordnet werden.



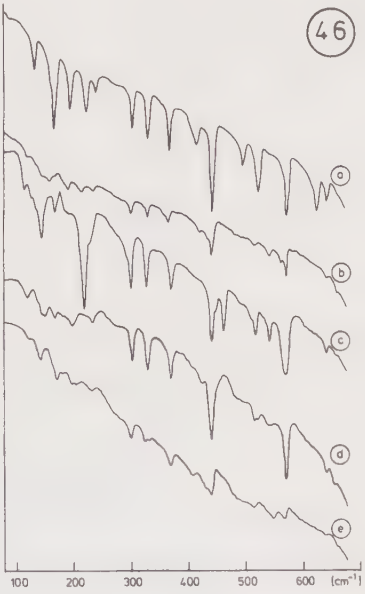


Abb. 45 und 46: FIR-Spektren von PcFe-Verbindungen, aufgenommen als Polyethylen-Preßlinge.
45a) α-PcFe, b) β-PcFe c) 10c, d) 10d, e) 10i.
46a) 10a, b) 10k c) 10l, d) 10m, e) 10n.

4.1.3.5. UV/VIS-Spektroskopie

Die intensivste elektronische Absorption liegt bei diesen Verbindungen im Bereich zwischen 600-700 nm (Q-Bande) mit Extinktionskoeffizienten um 10^5. Aufgrund dieser großen Extinktionskoeffizienten ist auch von vielen schwerlöslichen Phthalocyaninen die Aufnahme von Lösungsmittelspektren möglich[138,141]. Die starke Q-Bande resultiert aus einem $\pi \rightarrow \pi^*$-Übergang des 18 π-Elektronensystems des Pc-Makrocyclus. Die nach dem Elektronengasmodell berechneten Absorptionswellenlängen für die Q-, sowie für die Soret-Bande (330-350 nm), stimmen gut mit den beobachteten Werten überein[158].

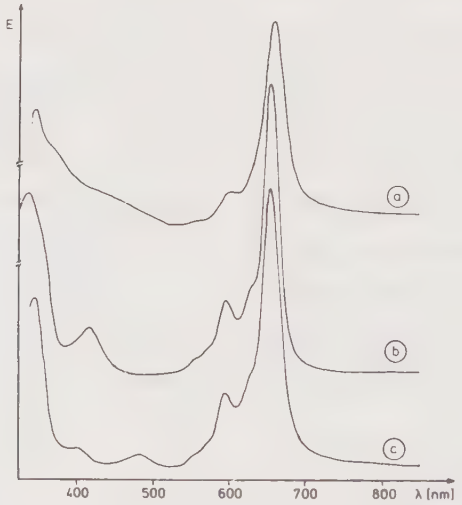


Abb. 47: UV/VIS-Spektren.
a) PcFe in 1-Chlornaphthalin.
b) $PcFe(py)_2$ (10e) in Pyridin.
c) $PcFe(pyz)_2$ (10a) in einer 1 M Lösung von Pyrazin in 1-Chlornaphthalin.

Neben der Q- und der Soret-Bande treten bei den $PcFeL_2$-Komplexen im Meßbereich 300-850 nm neue Absorptionsbanden zwischen 400 und 600 nm auf (vgl. Abb. 47 und Tab. 5). Zuordnungen für Banden im Bereich 400-600 nm in den Spektren vergleichbarer $PcFeL_2$-Komplexe werden in der Literatur äußerst kontrovers diskutiert[176,178,185,222]. Nach älteren Literaturmeinungen soll die Absorption um 415 nm (vgl. Abb. 47b) einem $d_\pi(Fe) \rightarrow \pi^*(L)$ CT-Übergang entsprechen[176]. Diese Zuordnung erscheint jedoch sehr fraglich, da auch in den Spektren von $PcFe(pip)_2$ und $PcFe(NH_3)_2$ Banden bei 435 bzw. 440 nm (Lösungsmittel DMSO)[176] auftreten, obwohl weder Piperidin noch NH_3 π^*-Orbitale besitzen. Aber auch bei axialen Liganden mit π^*-Orbitalen ist die Zuordnung der Bande um 415 nm unsicher. Einerseits wird für die vom Eisen aus für die $Fe \rightarrow L$-Rückbindung in Betracht kommenden d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale bereits eine π-Rückbindung zum Pc-Makrocyclus diskutiert[138,181], andererseits ist die räumliche Anordnung der axialen Liganden - wie die Struktur von $PcFe(4\text{-pic})_2$ gezeigt hat - für eine Überlappung der $d_\pi(Fe)$-$\pi^*(L)$-Orbitale denkbar ungünstig.

Die Unsicherheiten in der Zuordnung dieser Bande führten dazu, daß in der neuesten Literatur ihre Herkunft entweder als unbekannt[222] beschrieben, bzw. eine neue Zuordnung zu einem CT-Übergang $L \rightarrow Pc$ vorgenommen wird[178]. Von denselben Autoren wird die in den Spektren einiger $PcFeL_2$-Komplexe neu auftretende elektronische Absorption um 475 nm (vgl. Tab. 5) einem $Fe \rightarrow L$ CT-Übergang zugeordnet.

Tab. 5: UV/VIS-Daten von $PcFeL_2$-Komplexen, aufgenommen in einer 0.1 M Lösung des freien Liganden in Chlorbenzol.

Komplex	λ_{max} [nm]					
10a $PcFe(pyz)_2$	652	625sh	592	485	400	338
10c $PcFe(bpy)_2$	655	630sh	595	490	410	331
10d $PcFe(dabco)_2$	658	632	598		422	329
10e $PcFe(py)_2$	656	629sh	596		414	332
10g $PcFe(pip)_2$	660		599	559sh	425	327
10h $PcFe(bzNC)_2$	662		592		395	326
10k $PcFe(mepyz)_2$	651	625sh	592	476	401	336
10l $PcFe(me_2pyz)_2$	652	627sh	593	468	405	
10m $PcFe(etpyz)_2$	651	625sh	592	477	403	340
10n $PcFe(Clpyz)_2$	654		593	506	397	

Die Elektronenanregungsspektren der monomeren $PcFeL_2$-Verbindungen wurden in 0.1 molaren Lösungen der freien Liganden in Chlorbenzol aufgenommen. Die Absorptionswellenlängen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Vom sehr schwerlöslichen 10i kann kein Spektrum aufgenommen werden. Neben der besseren Löslichkeit von 10 in Chlorbenzol durch Ligandenzusatz wird bei Monomeren mit zweizähnigen Liganden eine eventuelle Ligandenabspaltung und Polymerisation zur entsprechenden Verbindung 9 verhindert. Außerdem sind die Spektren besser strukturiert und die mögliche Bildung von PcFe(III)-Derivaten kann unterbunden werden, da mit einem Überschuß an Ligand das Potential des Redoxpaares PcFe(II)/PcFe(III) positiver wird[223] (vgl. auch Kap. 4.2.). Elektronenanregungsspektren, die

im festen Zustand aufgenommen werden, sind frei von Störungen durch chemische Reaktionen. Von den intensiv gefärbten Phthalocyaninen sind Reflexionsspektren nur an (mit Weißstandard) verdünnten Proben möglich[138]. Bewährt haben sich 1 proz. Verreibungen der Phthalocyanine in $BaSO_4$. Die Banden der Festkörperspektren sind jedoch stets breiter und nicht so gut aufgelöst wie die der Lösungsmittelspektren. Die Bandenform und -intensität wird stark von der Probenzubereitung beeinflußt[224a].Ein Vergleich der Festkörperreflexionsspektren mit Lösungsmittelspektren zeigt jedoch, daß die Bandenmaxima weitgehend übereinstimmen (Tab. 5, Tab. 6).

Tab. 6: UV/VIS-Daten aus Festkörperreflexionsspektren. Die Spektren wurden von 1 proz. Verreibungen in $BaSO_4$ gegen $BaSO_4$ als Weißstandard aufgenommen.

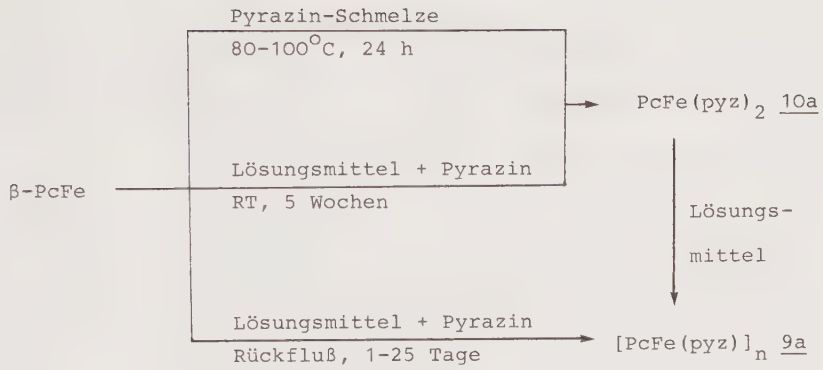
	Verbindung	λ_{max} [nm]				
	β-PcFe	665	359	328		
10a	$PcFe(pyz)_2$	664	600sh	499sh	400	335
10c	$PcFe(bpy)_2$	667	520	415	340	
10d	$PcFe(dabco)_2$	668	625sh	426	355	340
10h	$PcFe(bzNC)_2$	680	620sh	395	335	
10i	$PcFe(paz)_2$	670	619sh	428	342	
10k	$PcFe(mepyz)_2$	660	605sh	490	402	335
10l	$PcFe(me_2pyz)_2$	662	606sh	475	408	335
10m	$PcFe(etpyz)_2$	663	612sh	480	400	330
10n	$PcFe(Clpyz)_2$	675	400	340		

4.1.4. Synthese und Eigenschaften der Polymere $[PcFeL]_n$ 9

4.1.4.1. Synthese und thermische Analyse von 9

Polymeres $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) wurde erstmals in meiner Diplomarbeit dargestellt und ausführlich charakterisiert[163]. Bis zu diesem Zeitpunkt waren von PcFe keine axial polymerisierten Verbindungen des Typs 9 bekannt. In einer früheren Arbeit[224b] wurde zwar die Umsetzung von Porphinatoeisenderivaten mit 4,4'-Bipyridin, Derivaten von 4,4'-Bipyridin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan beschrieben, aber keine spektroskopischen oder analytischen Daten zur Identifizierung der entstandenen Produkte angegeben. Daß es sich bei den Produkten um Polymere, vergleichbar mit dem in Abbildung 11 gezeigten Strukturtyp, handeln könnte, wurde aus der Schwerlöslichkeit der untersuchten Verbindungen abgeleitet.

In den Monomeren $PcFe(pyz)_2$ (10a), $PcFe(bpy)_2$ (10c) und $PcFe(dabco)_2$ (10d) geht von den jeweils zwei Stickstoffatomen der Liganden a, c und d nur jeweils ein Stickstoffatom eine koordinative Bindung zum Eisen ein. Um polymeres $[PcFeL]_n$ darstellen zu können, müssen die Liganden nun zweizähnig wirksam werden. Bei der Suche nach Synthesewegen für axial polymerisierte $[PcFeL]_n$-Verbindungen stellte sich für L = Pyrazin heraus, daß die Bildungstendenz des polymeren $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) gegenüber dem monomeren $PcFe(pyz)_2$ (10a) begünstigt ist. Deshalb kann das Polymer 9a auf verschiedenen Wegen und unter verschiedenen Reaktionsbedingungen hergestellt werden (Schema 4).



SCHEMA 4

Während in Chlorbenzol bei Raumtemperatur aus β-PcFe mit einem Überschuß an Pyrazin innerhalb 5 Wochen 10a entsteht, reagiert derselbe Ansatz unter Rückflußbedingungen innerhalb 3 Tage zum Polymer 9a. Das unlösliche, blaue Produkt wird abfiltriert und bei 100°C getrocknet. 9a fällt dabei in quantitativer Ausbeute als blaues, diamagnetisches Pulver an, das noch Chlorbenzol enthalten kann (Elementaranalyse, TG). Das Chlorbenzol kann auch durch verschärftes Trocknen bei 160°C im N_2-Strom nicht vollständig entfernt werden. Diese Beobachtung deckt sich auch mit der TG-Analyse, nach der Chlorbenzol (Sdp. 135°C) zwischen 120 und 220°C entweicht; das Lösungsmittel wird von 9a deutlich festgehalten. Eine Trocknung bei Temperaturen um 220°C ist nicht sinnvoll, da dabei eine Zerstörung des Polymers 9a eintreten könnte. Zudem ist die Synthese von chlorbenzolfreiem 9a möglich, wenn man 10a in Chlorbenzol erhitzt (9a4), oder PcFe (11) mit einem 50fachen Pyrazin-Überschuß 25 Tage unter Rückfluß kocht (9a7)

(Tab. 7). Mit Benzol als Lösungsmittel entsteht aus 10a nach 24 h Kochen unter Rückfluß $[PcFe(pyz)\cdot 0.5\ C_6H_6]_n$ (9a2). Darstellungsbedingungen und Lösungsmittelgehalt verschiedener Chargen des Polymers 9a sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Für die Identifizierung der Polymere 9a1-9a7 werden wie bei den Monomeren 10 simultane TG/DTG/DTA-Untersuchungen durchgeführt. Die thermische Zersetzung des Polymers 9a bzw. des Monomers 10a (vgl. Schema 3) führt zu Massenverlusten von 12.4% bzw. 22.0%, die mit der TG gut zu untersuchen sind, und somit eine Unterscheidung zwischen Verbindungen der Stöchiometrie PcFe(pyz) und $PcFe(pyz)_2$ möglich ist. Ferner kann mit der Methode auch die Abspaltung von Lösungsmittel festgestellt werden. Die erste Abspaltungsstufe in der TG von 9a2 zwischen 90 und 190°C entspricht dem Verlust des im Kristallgitter enthaltenen Benzols (Abb. 48b). Sowohl Lösungsmittel wie auch unzersetzt flüchtige Liganden werden im Inertgasstrom aus dem Zersetzungsofen transportiert, können in einer Kühlfalle gesammelt und mit Hilfe spektroskopischer Methoden identifiziert werden. Aus der Integration des ^{1}H-NMR-Spektrums kann das Verhältnis von Lösungsmittel zu axialem Liganden in 9a2 bestimmt und das Ergebnis mit thermogravimetrischen und elementaranalytischen Daten verglichen werden.

Die TG/DTA-Untersuchungen zeigen (vgl. Abb. 48), daß $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) thermisch deutlich stabiler ist als $PcFe(pyz)_2$ (10a). Das Maximum der endothermen Pyrazinabspaltung liegt für 10a bei 240°C, für 9a7 bei 295°C. Über eine Zunahme der thermischen Stabilität von polymeren gegenüber vergleichbaren monomeren Verbindungen wird auch von $[taaFe(pyz)]_n$[225] oder anderen pyrazinverbrückten Systemen berichtet[226].

Tab. 7: Darstellungsbedingungen und Lösungsmittelgehalt verschiedener Chargen des Polymers 9a.

	eingesetzt/Molverhältnis	Reaktionsbedingungen	Produkt
9a1	$PcFe(pyz)_2$	C_6H_5Cl, 24 h, 50°C	$[PcFe(pyz)]_n$
9a2	$PcFe(pyz)_2$	C_6H_6, 24 h Rückfluß	$[PcFe(pyz)\cdot 1/2C_6H_6]_n$
9a3	$PcFe(pyz)_2$	C_6H_5Cl, 24 h Rückfluß	$[PcFe(pyz)]_n$
9a4	$PcFe(pyz)_2$	1,2,4-$C_6H_3Cl_3$, 24 h, 160°C	$[PcFe(pyz)]_n$
9a5	β-PcFe + pyz/1:5	C_6H_5Cl, 3 d Rückfluß	$[PcFe(pyz)\cdot(C_6H_5Cl)_x]_n$ a)
9a6	β-PcFe + pyz/1:12	1,2,4-$C_6H_3Cl_3$, 3 d Rückfluß	$[PcFe(pyz)]_n$
9a7	β-PcFe + pyz/1:50	C_6H_5Cl, 25 d Rückfluß	$[PcFe(pyz)]_n$

a) Chlorbenzolgehalt variierend: x = 0.15 bis 0.5.

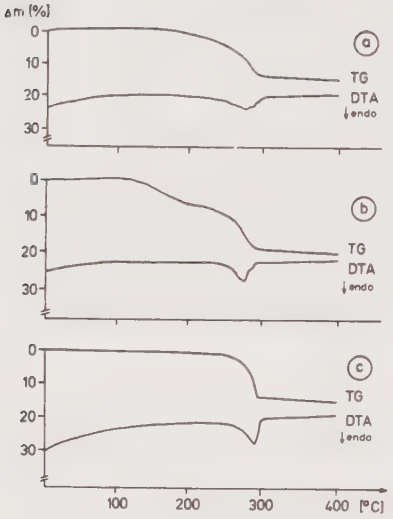


Abb. 48: TG- und DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von a) 9a1, b) 9a2 und c) 9a7.

Die Qualität der Polymerisation in Abhängigkeit von den Darstellungsbedingungen läßt sich ebenfalls aus den TG/DTA-Untersuchungen entnehmen. So ist das Zersetzungsintervall der bei höherer Temperatur und mit größerem Pyrazin-Überschuß dargestellten Polymere 9a (vgl. Tab. 7) schmäler und die Stufenform der TG-Kurve ausgeprägter. Als Beispiele seien hier das pulvrige 9a1 (Zersetzungsbereich 190-300°C) und das mikrokristalline 9a7 (Zersetzungsbereich 245-295°C) genannt (Abb. 48). Dieses Verhalten kann mit der Tatsache erklärt werden, daß Polymere i.a. ein Gemisch aus Makromolekülen mit unterschiedlicher Kettenlänge darstellen.

Sind die Ketten der Polymere relativ kurz, so können die unterschiedlich langen Ketten geringfügig unterschiedliche, aber unterscheidbare Eigenschaften haben (z.B. Zersetzungstemperatur, vgl. Schema 3). Der Beginn des Massenverlusts um 190°C in 9a1 ist danach mit der thermischen Zersetzung von kurzkettigem, oligomerem $[PcFe(pyz)]_n$ zu PcFe und freiem Pyrazin zu interpretieren. Für Oligomere bzw. Polymere mit einem stark variierenden Polymerisationsgrad n in 9a1 spricht auch die Form des DTA-Signals, das man sich als eine Überlagerung von mehreren, eng beieinanderliegenden DTA-Signalen vorstellen kann (Abb. 48a). Für 9a7 wird dagegen nur ein endothermes DTA-Signal registriert (Abb. 48c). Aus diesen Beobachtungen wird geschlossen, daß die Kettenlänge und die Kristallinität der Polymere 9a umso größer ist, je höher die Darstellungstemperatur und je größer der Pyrazinüberschuß im Lösungsmittel während der Synthese von 9a ist.

Sehr dünne, nadelförmige Einkristalle von 9a können in einer Schmelze aus Pyrazin und Tetramethylpyrazin, in der 10a suspendiert ist, bei Temperaturen zwischen 120-150°C gezüchtet werden. Wegen der unzureichenden Größe der Kristalle (Länge 0.1mm) konnte bisher noch keine Röntgenstrukturbestimmung von 9a vorgenommen werden.

Für die Darstellung der Polymere 9b-9d hat sich die heterogene Umsetzung von β-PcFe mit einem geringen Überschuß des Liganden (Molverhältnis 1 : 1.1) in einem geeigneten Lösungsmittel (9b: Aceton; 9c: Chlorbenzol; 9d: Chloroform) bewährt. Umsetzungen mit einem großen Überschuß des Liganden führen bei diesen Polymeren

zu Problemen bei der Abtrennung des überschüssigen Liganden, und die Polymere 9c und 9d sind zudem durch die in einer Nebenreaktion entstehenden Monomere 10c und 10d verunreinigt.

Tab. 8: Thermische Analyse von 9a-d[a)]

Verbindung	Abspaltung der Liganden (TG)		DTA-Signal[b)]
	Temperatur-bereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	T_{max} [°C]
9a $[PcFe(pyz)]_n$	240-310	12.4/12.5	295-
9b $[PcFe(dib)]_n$	ab 220[c)]	18.4/ c)	260+
9c $[PcFe(bpy)]_n$	220-310	21.6/20.4	305-
9d $[PcFe(dabco) \cdot 1.4\ CHCl_3]_n$	75-215[d)] 215-315	32.9/29.7	305-

a) Simultane TG/DTG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min, Endtemperatur ca. 500°C, TG-Rückstand β-PcFe (IR).

b) +: exotherm, -: endotherm.

c) Kein deutliches Ende der Zersetzungsstufe; Gesamtmassenverlust bis 500°C: 15-17%. Freies dib zersetzt sich unter teilweisem Massenverlust ab 100°C mit einem exothermen Maximum bei 150°C (TG/DTA).

d) Abgabe von $CHCl_3$, ab 215°C kommt die Abspaltung des Liganden dabco hinzu.

9d enthält aus der Synthese Chloroform. Dieses $CHCl_3$ wird aus $[PcFe(dabco)\cdot 1.4\ CHCl_3]_n$ zwischen 75 und 215°C abgegeben, und ab 215°C kommt die Abspaltung des Liganden dabco hinzu (TG). Mit Hilfe der ^{1}H-NMR-Spektroskopie können diese Abspaltungsprodukte identifiziert werden. Die großen Unterschiede in der Flüchtigkeit von $CHCl_3$ und dabco, sowie deren ungünstiges Protonenverhältnis verhindern aber eine quantitative Bestimmung des $CHCl_3$: dabco-Verhältnisses. Die in 9d enthaltene Menge an $CHCl_3$ kann jedoch elementaranalytisch und aus der TG-Messung (Tab. 8) ermittelt werden. Das Verhältnis PcFe : L kann für 9b nicht durch eine TG-Messung bestimmt werden. Die thermische Zersetzung von 9b führt zu PcFe und freiem dib, das sofort pyrolysiert und nur unvollständig flüchtig ist (vgl. Tab. 8). 9c zeigt die Abspaltung von bpy im gleichen Temperaturbereich wie 10c, und es könnte sich deshalb um eine 1 : 1-Mischung von unumgesetztem PcFe und 10c handeln (s. 4.1.4.2.).

Die substituierten Pyrazine k-n (s.S. 33) sind wegen der sterischen Hinderung eines Stickstoffatoms faktisch nur einzähnige Liganden und die Polymere 9k-9n sind nicht darstellbar. Auch mit dem zweizähnigen Piperazin konnte das Polymer 9i nicht synthetisiert werden.

Da sowohl PcFe als auch die Polymere 9 in den verwendeten Lösungsmitteln unlöslich sind, ist eine nachträgliche Trennung von unumgesetztem PcFe und $[PcFeL]_n$ nicht möglich.
Die quantitative Umsetzung zu 9 wird deshalb auch mit der Bestimmung der magnetischen Suszeptibilität nach der Gouy-Methode überprüft. Alle Polymere 9a-9d sind diamagnetisch, wie für PcFe mit zwei koordinierten axialen Liganden zu erwarten ist[167,168].

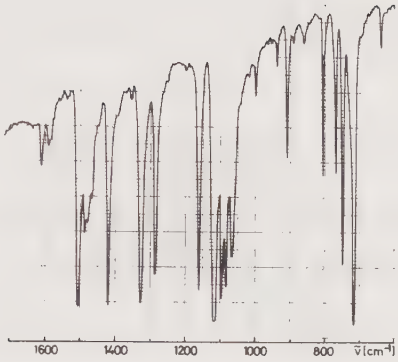
Die gefundenen paramagnetischen Beiträge (μ_{eff} = 0.1-0.3 B.M.) sind deutlich geringer als die von CALDERAZZO[180] publizierten magnetischen Momente (bis 1 B.M.) für diamagnetische PcFe(CO)L-Addukte. Da ^{57}Eisen-Mößbauer-Untersuchungen an 9a keinen Hinweis auf nicht umgesetztes, paramagnetisches PcFe[168,169] ergeben haben, kann der gefundene geringe Paramagnetismus in 9, in Anlehnung an CALDERAZZOs Vorschlag für die PcFe(CO)L-Addukte, eventuell als temperaturunabhängiger Paramagnetismus der $[PcFeL]_n$-Verbindungen interpretiert werden.

4.1.4.2. IR- und FIR-Spektroskopie

Für $[PcFe(pyz)]_n$ (9a), $[PcFe(dib)]_n$ (9b) und $[PcFe(bpy)]_n$ (9c) kann die polymere Struktur der Verbindungen aus den IR-Spektren ermittelt und gleichzeitig die Anwesenheit von nicht umgesetztem PcFe oder der Monomere 10a-10c ausgeschlossen werden. Die IR- und FIR-Spektren der Polymere 9 (Abb. 49-53) sind bandenärmer als die Spektren der entsprechenden Monomere 10.

Die dominierende Bande von 9b ist die der $\nu_{N\equiv C}$-Schwingung bei 2100 cm^{-1}, die im freien dib bei 2130 cm^{-1} auftritt. Auch im gespreizten IR-Spektrum von 9b ist neben der Isocyanidabsorption bei 2100 cm^{-1} keine Schulter bei 2130 cm^{-1} zu sehen, die auf eine endständige, nichtkoordinierend wirkende Isocyanidgruppe hindeuten würde, wie sie für das hypothetische 10b zu erwarten wäre. Die Verschiebung der Isocyanidfrequenz um 30 cm^{-1} zu kleineren Wellenzahlen deutet auf eine starke Rückbindung in 9b hin. In den vergleichbaren monomeren $PcFeL_2$-Komplexen mit L = Tolyl-[166] bzw. Benzylisocyanid ist $\nu_{N\equiv C}$ nicht bzw. um 15 cm^{-1} zu höherer Fre-

Abb. 49: IR (KBr) von $[PcFe(pyz)]_n$ (9a).



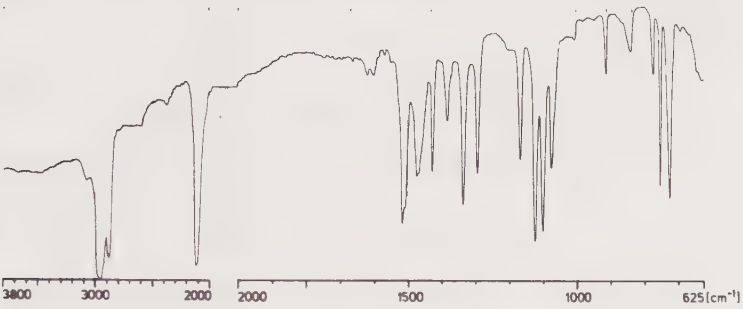


Abb. 50: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcFe(dib)]_n$ (9b).

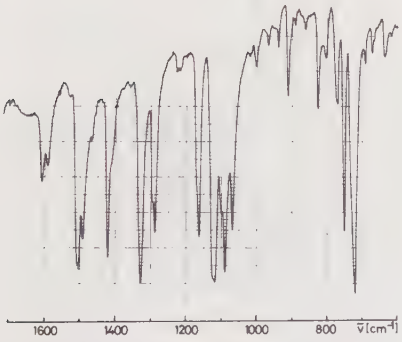


Abb. 51: IR (KBr) von $[PcFe(bpy)]_n$ (9c).

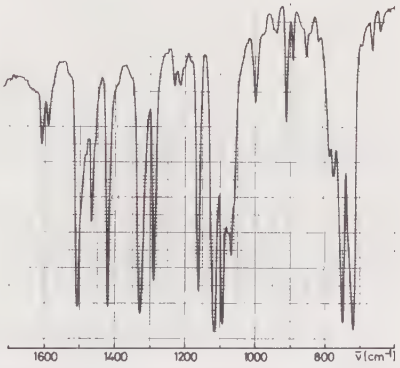


Abb. 52: IR (KBr) von $[PcFe(dabco)]_n$ (9d).

quenz gegenüber den Werten der freien Liganden verschoben. Bei diesen Liganden überwiegt somit der σ-Donor-Charakter.

In dem Spektrum von 9c fehlen alle Banden, die in 10c dem endständigen, einzähnig koordinierten bpy zugeordnet werden. Infolge der höheren Symmetrie des zweizähnig koordinierten bpy in 9c sind diese Banden bei 1589, 1402 und 1214 cm^{-1} nicht mehr IR-aktiv[118, 220]. Ferner sind Banden, die in 10c bei 801 und 1214 cm^{-1} liegen, in 9c nach 837 bzw. 1229 cm^{-1} verschoben und erweisen sich somit als empfindliche Indikatoren für den Koordinationszustand von bpy. Sie sind durch Vergleich mit dem freien Liganden[221] der γ-C-H- bzw. der δ-C-H-Schwingung von bpy zuzuordnen. Banden geringer Intensität um 800, 1215 und 1590 cm^{-1} in Abb. 51 sind eine Folge der Präparation von 9c in KBr und zeigen die Bildung von 10c an. Spektren von 9c, die als Nujol-Verreibung aufgenommen werden, zeigen keine Zerstörung von 9c unter Bildung von 10c. Außerdem sind IR-Spektren in Nujol von 9 oder 10 besser aufgelöst und deshalb - falls die Nujol-Banden nicht stören - der Aufnahme von Spektren in KBr vorzuziehen.

In den lösungsmittelhaltigen Polymeren 9a können Banden bei 685 cm^{-1} dem eingeschlossenen Benzol in 9a2, und Banden bei 680 und 700 cm^{-1} dem eingeschlossenen Chlorbenzol in 9a5 zugeordnet werden. In den lösungsmittelfreien Polymeren 9a (vgl. Tab. 7, Abb. 49) fehlen diese Banden.

Die γ-C-H-Schwingung um 730 cm^{-1} von PcFe[138] wird durch Komplexierung mit axialen Liganden in vielen Fällen nach geringerer

Energie verschoben (vgl. Abb. 37-44). In den Spektren der Polymere 9a, 9c und 9d verstärkt sich diese Verschiebung gegenüber den entsprechenden Monomeren (Abb. 49, 51 und 52).

Ebenso wie die IR-Spektren sind auch die FIR-Spektren der Polymere 9a-9d (Abb. 53) deutlich bandenärmer als die der entsprechenden Monomere 10 (Abb. 45 und 46). Bei dem Versuch einer Interpretation der FIR-Spektren treten dieselben Schwierigkeiten wie bei denen von 10 auf (s. Kap. 4.1.3.4.).

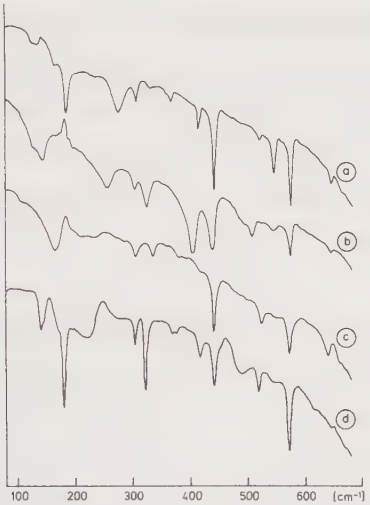


Abb. 53: FIR-Spektren von $[PcFeL]_n$, aufgenommen als Polyethylen-Preßlinge.

a) $[PcFe(pyz)]_n$ (9a); b) $[PcFe(dib)]_n$ (9b);

c) $[PcFe(bpy)]_n$ (9c); d) $[PcFe(dabco)]_n$ (9d).

4.1.4.3. Bestimmung des Polymerisationsgrades von $[PcFe(pyz)]_n$ (9a)

Vergleicht man die IR-Spektren von 10a und 9a so fällt auf, daß die stärkste Bande, die durch die Polymerisation verlorengeht, bei 1581 cm^{-1} liegt. Aus der Literatur ist bekannt, daß Pyrazin eine charakteristische, zentrosymmetrische Ringschwingung [ν(pyz)] der Rasse 8a um 1600 cm^{-1} hat[227], die IR- und RA-aktiv ist in Komplexen, die einzähniges Pyrazin enthalten. In Komplexen mit zweizähnigem Pyrazin und auch im freien Pyrazin ist diese Ringschwingung IR-inaktiv[228-230]. Dies kann mit der höheren lokalen Symmetrie des zweizähnigen (verbrückenden) bzw. freien Pyrazins (D_{2h}), gegenüber einzähnigem (endständigem) Pyrazin (C_{2v}) erklärt werden. Deshalb sollte es möglich sein, Koordinationsverbindungen des Pyrazins mit Hilfe dieser Ringschwingung um 1600 cm^{-1} ("Monomer-Bande") in Komplexe einzuteilen, die verbrückendes bzw. endständiges Pyrazin enthalten.

IR-spektroskopische Untersuchungen an Pyrazin-Komplexen haben in der Vergangenheit aber immer wieder zu Kontroversen darüber geführt, ob Pyrazin endständig oder verbrückend enthalten ist, da die Klassifizierung nicht mit Hilfe von ν(pyz) vorgenommen wurde. Dies gilt besonders für $M(pyz)_2X_2$-Komplexe (M = Fe, Co, Ni; X = Cl, Br, I), in denen Pyrazin nach der Meinung einiger Autoren[231-234] endständig, nach der von anderen Autoren[235] verbrückend enthalten sein soll. Für $M(pyz)X_2$ (M = Co, Fe, Zn, Cd, Hg; X = Cl, Br, I) hingegen ist allgemein akzeptiert, daß Pyrazin als Brückenmolekül enthalten ist[232,236]. Die 1971 von GOLDSTEIN durchgeführte Röntgenstrukturanalyse zeigte dann eindeutig, daß das Pyrazin auch in $[Co(pyz)_2Cl_2]_n$ verbrückend (zweizähnig) eingebaut ist[237].

Ein Vergleich von weiteren Kristallstruktur- und IR-Daten von Pyrazin-Komplexen (Tabelle 9) beweist die Gültigkeit der Monomer-Bande um 1600 cm^{-1} bezüglich endständigem Pyrazin. Die Abwesenheit dieser Bande ist nach den vorliegenden Kristallstrukturen in Übereinstimmung mit dem Vorhandensein von verbrückendem Pyrazin in polymeren Verbindungen.

Tab. 9: Publizierte Strukturen und IR-Daten von Verbindungen mit endständigem oder verbrückendem Pyrazin.

Verbindung	Kristall-struktur	IR-Daten	ν(pyz) ~1600 cm^{-1}	Literatur
$[Ag(pyz)NO_3]_n$	+	+	-	236,238
$[Hg_2(pyz)(NO_3)_2]_n$	+	+		239
$[Co(pyz)_2Cl_2]_n$	+	+	-	235,237
$[Co(pyz)_2X_2]_n$; X=Br,I		+	-	235
$[Co(dmgH)_2(pyz)]_n$	+	+	-	240
$K_2[Ir(pyz)Cl_5]$	+	+	+	230,241
$[Ir(pyz)_nCl_{6-n}]X_{3-n}$; X=Na,K,Cl		+	+	229
$[Ru(NH_3)_5(pyz)](BF_4)_2$	+			242
$[Ru(NH_3)_5(pyz)](CF_3SO_3)_3$	+			242
$Pt(pyz)_2X_2$; X=Cl,Br,I,NO_2		+	+	243

Die publizierten IR-Daten (Tab. 9) im Bereich um 1600 cm^{-1} stimmen gut mit Beobachtungen in den Spektren von 9a bzw. 10a überein. Während im Spektrum von 10a (Abb. 37) eine starke Monomer-Bande bei 1581 cm^{-1} zu sehen ist, zeigt 9a (Abb. 49) nur eine

intensitätsschwache Schulter bei 1582 cm^{-1}. Weitere Banden des Monomers 10a bei 1229 und 697 cm^{-1} sind in polymeren 9a ebenfalls nicht mehr zu sehen. Diese Banden werden der δ-C-H-Schwingung (ν_{9a}) bzw. der Ring-Deformationsschwingung (ν_{9b}) zugeordnet (vgl. Lit.[227]), die infolge der C_{2v}-Symmetrie des Pyrazins in $PcFe(pyz)_2$ IR-aktiv, in $[PcFe(pyz)]_n$ (D_{2h}-Symmetrie des Pyrazins) jedoch IR-inaktiv sind[227,229,230]. Dasselbe Monomer-Polymer-Verhalten in den IR-Spektren zeigen das kürzlich synthetisierte $PcRu(pyz)_2$ und $[PcRu(pyz)]_n$[244].

Eine Absorption um 800 cm^{-1} ist sowohl in 10a, das endständiges Pyrazin enthält, als auch in 9a mit verbrückendem Pyrazin zu sehen. Diese γ-C-H-Schwingung (ν_{11}), die als Maß für die Stärke der Metall-Pyrazin-Bindung angesehen wird[240], verschiebt sich von 790 cm^{-1} im freien Pyrazin über 803 cm^{-1} in $PcFe(pyz)_2$ (10a) nach 806 cm^{-1} in $[PcFe(pyz)]_n$ (9a).

Pentakoordinierte PcFeL-Addukte (L = Amine) konnten bisher nicht in Substanz isoliert werden[172]. Nach kinetischen Untersuchungen sind sie als sehr instabile Zwischenprodukte bei der Bildung von $PcFeL_2$ aufzufassen[192,193] (s.a. Kap. 4.1.4.4.). Deshalb ist anzunehmen, daß polymeres 9a an den Kettenenden einzähniges Pyrazin als "Endgruppen" trägt. 9a ist deshalb genauer als $[(PcFe)_x(pyz)_{x-1}](pyz)_2$ zu formulieren, wobei (x-1)pyz für die Anzahl der verbrückenden Pyrazinmoleküle in der Polymerkette steht. Die zwei zusätzlichen Pyrazinmoleküle sind endständig, um die Hexakoordination der Eisenatome an den Enden des polymeren Systems von 9a zu gewährleisten.

Diese endständigen Pyrazinmoleküle haben eine lokale C_{2v}-Symmetrie und sollten deshalb die erwähnte "Monomer-Bande" bei 1581 cm^{-1} zeigen. Das IR-Spektrum von 9a zeigt in diesem Bereich jedoch nur eine sehr schwache Absorption (Schulter) bei 1582 cm^{-1} neben einer Bande bei 1590 cm^{-1}, die aus dem PcFe-Muttermolekül stammt (vgl. Tab. 4; Abb. 49). Ein Intensitätsvergleich der Banden um 1581 cm^{-1} in den Spektren von 9a bzw. 10a liefert als Ergebnis, daß im polymeren 9a das Verhältnis von verbrückendem zu endständigem Pyrazin >10 ist. Der Polymerisationsgrad n von $[PcFe(pyz)]_n$ ist danach > 20. Prinzipiell könnten mit dieser spektroskopischen Methode auch noch höhere Polymerisationsgrade als 20 bestimmt werden, wenn die Monomer-Bande bei 1582 cm^{-1} in 9a nicht von der Bande bei 1590 cm^{-1} von PcFe überlagert würde. Die Bestimmung höherer Polymerisationsgrade wird durch diese Störung unsicher.

Analoge Überlegungen zur Bestimmung des Polymerisationsgrades sind auch für das Monomer-Polymer-Paar 10c/9c möglich[220]. Die geringe Intensität der Monomer-Bande bei 1589 cm^{-1} in 10c, sowie ihre Überlagerung durch die PcFe-Bande bei 1590 cm^{-1} in 9c schränken die Anwendbarkeit der Methode so stark ein, daß die Bestimmung des Polymerisationsgrades für 9c nicht durchgeführt wurde.

4.1.4.4. UV/VIS-Spektroskopie

Die Polymere 9b-9d sind in Lösungsmitteln so schwer löslich, daß keine Elektronenanregungsspektren in Absorption aufgenommen werden können. Die Aufnahme von Reflexionsspektren der mit $BaSO_4$ verdünnten Polymere 9 ist möglich und auch sinnvoll, da Störungen, die

durch leichter lösliche Verunreinigungen von 9 in den Lösungsmittelspektren entstehen können, ausgeschlossen werden. In Tabelle 10 sind die Bandenmaxima der Festkörperreflektionsspektren von 9a-9d aufgeführt. Die Spektren zeigen als intensive Banden die Soret-Bande um 340 nm und die Q-Bande zwischen 665 und 680 nm. Zum NIR-Bereich hin weisen die Spektren von 9b und 9c einen langsamen, wenig strukturierten Intensitätsabfall auf, der sich bis 850 nm hinzieht. Im Spektrum von 9a ist in diesem Bereich eine zusätzliche Absorptionsbande bei 770 nm zu sehen.

Tab. 10: UV/VIS-Daten aus Festkörperreflexionsspektren. Die Spektren wurden von 1 proz. Verreibungen von 9 in $BaSO_4$ gegen $BaSO_4$ als Weißstandard aufgenommen.

	λ_{max} [nm]				
9a [PcFe(pyz)]$_n$	770	665	600sh	400sh	333
9b [PcFe(dib)]$_n$	750sh	680	393	330	
9c [PcFe(bpy)]$_n$	712sh	667	416	352sh	335
9d [PcFe(dabco)]$_n$	681	656sh	420	360	

Das Polymer 9a ist in Benzol, Chlorbenzol oder 1-Chlornaphthalin soweit löslich, daß darin die Aufnahme von UV/VIS-Spektren in Absorption möglich ist, wobei die Bandenlage unabhängig vom verwendeten Lösungsmittel ist. Außerdem kann in Lösung (z.B. in Benzol) die Polymerisation von 10a zu 9a qualitativ verfolgt werden.

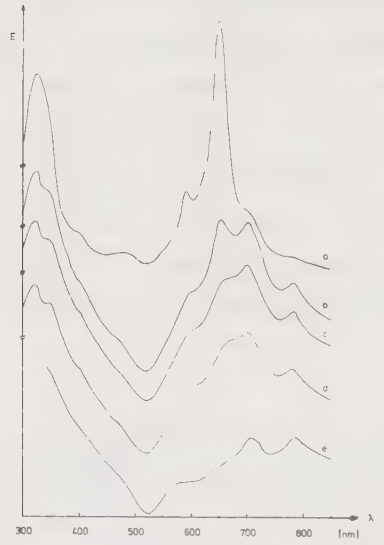
Abb.54a zeigt das Spektrum von $PcFe(pyz)_2$ sofort nach Herstellung der Lösung in Benzol (λ_{max} = 651 nm). Bereits nach 2 Stunden Ste-

henlassen bei Raumtemperatur sind neue intensive Banden bei 701 und 783 nm zu sehen (Abb. 54b). Nach 3 Stunden ist die intensive Q-Bande von 10a nur noch als Schulter zu erkennen (Abb. 54c). Ohne Erwärmen verläuft die Polymerisation jedoch nicht vollständig (Abb. 54d). Nach zwanzigstündigem Erhitzen auf 60°C ist das Elektronenanregungsspektrum (Abb. 54e) mit Maxima bei 596 (sh), 707, 716 (sh) und 784 nm fast identisch mit dem Spektrum des Polymers 9a in 1-Chlornaphthalin (Abb. 55a) mit Maxima bei 400 (sh), 628 (sh), 697 (sh), 714, 723 und 788 nm. Während der Messung fällt ein blauer Farbstoff aus; eine quantitative Auswertung der Spektren ist deshalb nicht möglich. Die Abbildungen 54a-e zeigen deutlich, daß trotz der großen Verdünnung (ca. 10^{-5} molare Lösung) bereits bei Raumtemperatur die Bildung des Polymers 9a aus dem Monomer 10a beginnt.

Wie stabil dagegen 9a gegenüber einem ca. 10^6fachen Überschuß an Pyrazin ist, zeigt Abbildung 55. Auch nach zwei Monaten Stehenlassen bei Raumtemperatur hat sich das Spektrum von 9a kaum verändert (Abb. 55b). Erhitzt man die Lösung 20 h auf 80°C, so tritt teilweise Rückbildung des Monomers 10a (Abb. 55c; λ_{max} = 476, 595, 654 nm) ein. Neben 10a sind im Spektrum (Abb. 55c) auch noch Banden des Polymers 9a um 715 nm und bei 786 nm zu erkennen. Längeres Erhitzen führt zur vollständigen Überführung des Polymers $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) in das Monomer $PcFe(pyz)_2$ (10a).

Trotz des großen Pyrazinüberschusses verläuft die Anlagerung von Pyrazinmolekülen an 9a sehr langsam, d.h. es handelt sich um eine sehr reaktionsträge Verbindung. 9a mit der Stöchiometrie

PcFe : pyz = 1 : 1 kann nach diesen spektroskopischen Daten kein monomeres, pentakoordiniertes "PcFe(pyz)" sein, da aus kinetischen Messungen bekannt ist, daß intermediär auftretendes PcFeL sehr reaktiv ist und sofort mit einem weiteren Liganden L zu $PcFeL_2$ abreagiert[188,192,193].



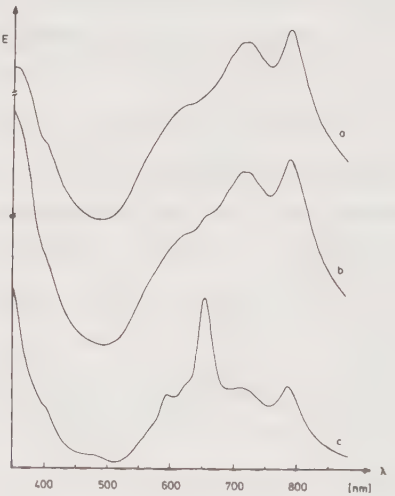


Abb. 54 (links): Zeitabhängige UV/VIS-Spektren von $PcFe(pyz)_2$ (10a) in Benzol. a) Beginn, b-d) nach 2, bzw. 3, bzw. 8 Stunden Stehenlassen bei Raumtemperatur, e) 20 h auf 60°C erhitzt.

Abb. 55 (rechts): Zeitabhängige UV/VIS-Spektren von $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) in 1-Chlornaphthalin mit einem ca. 10^6fachen Pyrazin-Überschuß. a) Beginn, b) nach 2 Monaten Stehenlassen bei Raumtemperatur, c) 20 h auf 80°C erhitzt.

Vergleicht man die Elektronenanregungsspektren der Monomere 10 mit dem Spektrum von 9a, so fällt auf, daß die intensivsten Banden in 9a zwischen 700 und 800 nm auftreten (Abb. 55a), während in den Spektren der Monomere 10 die langwelligste Absorption (Q-Bande) zwischen 650 und 680 nm beobachtet wird (vgl. Tab. 5). Eine langwellige Absorption um 800 nm wird auch im Spektrum eines Pyrazin-verbrückten Häm-Dimers beobachtet und dort als Hinweis für einen Elektronentransfer über die Pyrazin-Brücke gedeutet[245].

4.1.4.5. Mößbauer-Spektroskopie und Röntgenbeugung an Pulvern

Die Betrachtung von ν(pyz) in den IR-Spektren von 9a und 10a, sowie die qualitative UV/VIS-Kinetik von 9a (Abb. 55) sprechen deutlich für ein sechsfach koordiniertes Eisenatom in $[PcFe(pyz)]_n$, und nicht für ein fünffach koordiniertes "PcFe(pyz)". Um das Eisenatom selbst und dessen direkte Umgebung in 9a oder 10a zu analysieren, ist die ^{57}Eisen-Mößbauer-Spektroskopie die Methode der Wahl.

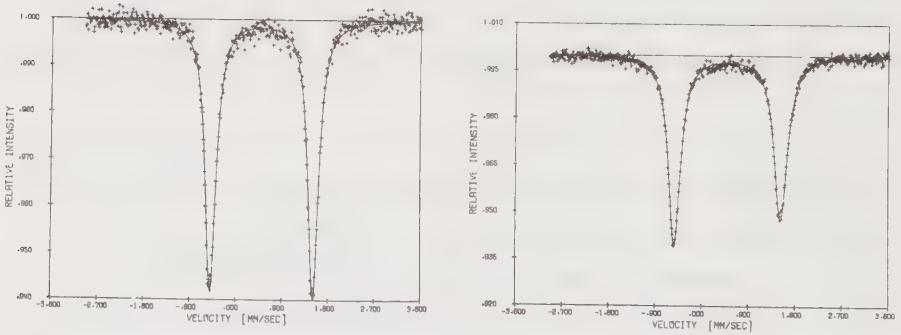
Für eine Reihe von $PcFeL_2$-Komplexen (L = N- oder S-Donorliganden) sind die Werte der Isomerieshift (δ) und der Quadrupolaufspaltung (QS) bekannt. δ liegt in diesen Komplexen[180] zwischen 0.50 und 0.54 mm/s (bezogen auf Natriumnitroprussid) und QS zwischen 1.97-2.34 mm/s. Andere Autoren[178] finden für $PcFeL_2$-Addukte mit L = substituierten Pyridinen δ-Werte (bezogen auf metallisches Eisen) von 0.26-0.39 mm/s und QS-Werte von 1.80-2.45 mm/s. Die Mößbauer-Messungen an 9a und 10a wurden bei Raumtemperatur ausgeführt und geben sehr gut auswertbare Spektren (Abb. 56)[246], deren δ- und QS-Werte zusammen mit denen von 10e, 10g und 11 in Tabelle 11 aufgeführt sind.

Tab. 11: Raumtemperatur-Mößbauerdaten von PcFe(II)-Komplexen.

Verbindung	δ[a] [mm/s]	QS [mm/s]	W1[b] [mm/s]	W2[b] [mm/s]	Literatur
9a2	0.500(2)	2.009(2)	0.278(4)	0.300(4)	
9a5[c]	0.500(2)	2.054(2)	0.282(4)	0.308(4)	
10a	0.500(2)	2.006(2)	0.252(4)	0.248(4)	
10e	0.52	2.02			171
10g	0.52	2.22			180
11	0.63	2.62			180
11	0.68	2.67			175

a) Bezogen auf Natriumnitroprussid (Standardabweichung in Klammern).

b) Linienbreite. c) Enthält 0.3 C_6H_5Cl.



a) b)

Abb. 56: ^{57}Fe-Mößbauer-Spektren gemessen bei Raumtemperatur gegen Natriumnitroprussid.

a) $PcFe(pyz)_2$ (10a);

b) $[PcFe(pyz)]_n$ (9a).

Die Mößbauerdaten von 9a und 10a sind sehr ähnlich und fallen in den für diamagnetische $PcFeL_2$-Addukte mit oktaedrisch koordiniertem Eisen erwarteten Bereich. Diese Werte stehen somit auch im Einklang mit der polymeren Struktur von 9a. Eine genaue Analyse der Quadrupol-Dubletts von 9a und 10a ergibt, daß die Breite, Höhe und Fläche der beiden Peaks in 10a identisch, in 9a jedoch unterschiedlich sind (s. Abb. 56). Da die Asymmetrie der Linien in 9a in mehreren Messungen reproduziert werden konnte, liegt die Ursache für diese Asymmetrie in der Substanz 9a und nicht in den Meßbedingungen begründet. Eine Erklärungsmöglichkeit dafür könnten unterschiedliche Eisenatome mit geringfügig unterschiedlichen Mößbauer-Parametern sein, wie sie für Eisenatome im Zentrum bzw. am Ende einer Polymerkette vorstellbar wären. Die Anpassung der Meßdaten zu einem einzigen Dublett für 9a (Tab. 11) ist aufgrund der zwar feststellbaren, aber dennoch geringfügigen Asymmetrie rechnerisch einwandfrei.

Betrachtet man die Mößbauer-Spektren bezüglich der Reinheit von 9a bzw. 10a so kann festgestellt werden, daß innerhalb der Meßgenauigkeit der Methode weder in 9a noch in 10a nicht umgesetztes PcFe (11) oder oxidiertes PcFe(III) enthalten ist. Für diese Analyse wurden die Mößbauer-Daten von 11 (Tab. 11), PcFe(III)Cl (δ = 0.46 mm/s; QS = 2.75 mm/s) und PcFe(III)Br (δ = 0.37 mm/s; QS = 3.16 mm/s) herangezogen[166]. Da in den Spektren von 9a und 10a (Abb. 56) keine zusätzlichen Peaks mit diesen Werten vorhanden sind, können Verunreinigungen, die in größeren Konzentrationen als 2% des insgesamt in den Proben enthaltenen Eisens vorkommen, ausgeschlossen werden.

Röntgenbeugungsaufnahmen[246] (Zählrohrtechnik; Co- bzw. Cr-K_α-Strahlung) an Pulverproben von 9a2, 9a5 und 10a bestätigen ebenfalls die hohe Reinheit dieser Verbindungen. Durch Vergleich der Gitterebenenabstände dieser Komplexe mit denen von α- und β-PcFe[172] kann die Anwesenheit von unumgesetzter Ausgangsverbindung 11, sowie die Verunreinigung des Monomers 10a mit dem Polymer 9a und umgekehrt ausgeschlossen werden (Tab. 12). Für 9a2, das bei tieferer Temperatur und mit einem geringeren Pyrazin-Überschuß als 9a5 hergestellt wurde, findet man weniger und schwächere Beugungsreflexe als für 9a5.

Tab. 12: Pulver-Röntgenbeugungsdaten verschiedener PcFe-Verbindungen; Gitterebenenabstände in pm und relative Intensitäten.

α-PcFe[a]	β-PcFe[a]	9a2	9a5[b]	10a
1270 vs	1280 vs	1368 m	1850 w	988 s
1180 vs	967 vs	742 vw	1592 vw	889 s
868 s	842 m	628 m	1355 s	808 m
595 w	712 m	585 m	1234 vs	783 m
563 m	633 m	564 w	1012 vw	723 vs
542 m	575 w	507 w	676 w	661 m
404 w	490 s	409 vw	614 m	520 w
365 s	480 s	342 s	545 w	507 w
351 s	415 w		451 w	501 s
330 s	388 w		411 w	493 w
318 s	375 s		375 w	466 m
	340 s		341 m	458 w
	318 m		320 vw	443 vw
	293 s		309 w	432 m
	284 w			426 w
				380 s
				339 m
				334 w
				258 m

a) Lit.[172].

b) Enthält 0.3 C_6H_5Cl.

4.2. Das Fe^{2+}/Fe^{3+}-Problem in PcFe-Verbindungen

4.2.1. Vorbemerkungen

Wegen des porphinartigen Aufbaus sind Oxidationsreaktionen - insbesondere mit Sauerstoff - an PcFe von besonderem Interesse. Mit dem schwerlöslichen PcFe (11) als Häm-Modellsubstanz sind allerdings nicht so viele Untersuchungen durchgeführt worden wie mit dem besser löslichen Tetraphenylporphinatoeisen(II), TPPFe[136,144,156]. Von einigen dieser Porphinatoeisen-Verbindungen können Einkristalle erhalten und deren Molekülbau durch Röntgenstrukturanalyse geklärt werden[247]. Beispiele dafür sind das μ-Oxo-Dimer $(TPPFe)_2O$[248], das O_2-Addukt von (2-Methylimidazol)tetra(pivalamidophenyl)porphyrinatoeisen[249], sowie das polymere $[HpFeO]_n$[250]. Die Untersuchung des Fe^{2+}/Fe^{3+}-Problems in PcFe-Verbindungen war für die vorliegende Arbeit in Bezug auf einen möglichen Einbau von Fe^{3+} in die polymeren $[PcFeL]_n$-Verbindungen von Bedeutung.

Oxidationsreaktionen am Phthalocyaninatoeisen-System lieferten bisher nur pulvrige Produkte, deren Identifizierung bevorzugt mit spektroskopischen und elementaranalytischen Methoden erfolgte. So können z.B. aus Lösungen oder Suspensionen von PcFe in DMF, DMA oder DMSO sauerstoffhaltige PcFe-Verbindungen erhalten werden, deren Zusammensetzung mit $(PcFe)_2O$ (12)[251], $PcFe\text{-}O_2\text{-}FePc$ (13)[252], $PcFe{<}^{O}_{O}{>}FePc$ (14) oder $PcFe{<}^{(OH)}_{(OH)}{>}FePc$ (15)[253] angegeben werden. In 12-15 sollte die Oxidationsstufe des Eisens >2 sein. Andere Autoren verweisen jedoch für 12 auch auf die Möglichkeit, daß das Eisen als Fe^{2+} vorliegen könnte. In diesem Fall wäre keine Oxida-

tion erfolgt, sondern der Sauerstoff würde aus der formalen Anlagerung von H_2O an PcFe stammen[254]. Die zusätzlichen Protonen in H_2[PcFe-O-FePc] (16) könnten an Azabrücken-Stickstoffatome koordiniert sein.

Der Sauerstoffgehalt in diesen Verbindungen wird üblicherweise elementaranalytisch bestimmt. Die Anwendbarkeit dieser Bestimmungsmethode wird jedoch durch die großen Molmassen (z.B. 12: 1152.8) und geringen Sauerstoffgehalte (12: 1.39% Sauerstoff) der Verbindungen, durch anhaftendes Wasser und/oder sauerstoffhaltige Verunreinigungen, wie z.B. Phthalimid (6) eingeschränkt. 1% anhaftendes Wasser, bzw. 1% 6 in 12, würde z.B. den Sauerstoffgehalt um ca. 0.9% bzw. 0.2% erhöhen. Eine Unterscheidung zwischen 12 und 16 oder 14 und 15 durch Elementaranalyse ist ganz unmöglich.

Ein ähnliches Fe^{2+}/Fe^{3+}-Problem besteht auch bei der Reaktion von PcFe (11) mit HCl. Während mit trockenem HCl-Gas unter Luftabschluß PcFe(II)·HCl bzw. HPcFe(II)Cl (17) entstehen soll[255], wird in heißer, konzentrierter HCl-Lösung die Bildung von oxidiertem PcFe(III)Cl (18)[200] beschrieben. Auch hier wurde mit Hilfe verschiedener Untersuchungsmethoden versucht, die Stöchiometrie und die Oxidationsstufe des Eisens in 17 bzw. 18 zu bestimmen[138,255-258] und zu klären, ob beide Verbindungen existieren. Ein wichtiges Argument dafür, daß nur 17 existiert, war die Umsetzung von 17 oder 18 mit DMSO, wobei der diamagnetische PcFe(DMSO)$_2$-Komplex entsteht[256a]. Nach Meinung der Autoren kann dieser Komplex nur aus 17, das Fe^{2+} enthält, durch HCl-Abspaltung entstehen, nicht aber durch Reduktion von 18. Andererseits ist aber bekannt, daß

sich z.B. TPPFe(III)Cl mit Piperidin zu TPPFe(II)$(pip)_2$ reduzieren läßt[259], und für die Darstellung von 11 ist in einem Patent[198] die Reduktion von PcFe(III)Cl mit Dimethylanilin zu PcFe(II) beschrieben. Erwähnt sei noch, daß neben dem unter Normalbedingungen stabilen 18 weitere luftempfindliche Fe^{3+}-Verbindungen der Zusammensetzung $Pc^{1-}Fe^{3+}X_2$ ($X = Cl^-, Br^-$) bekannt sind[257].

Die thermische Stabilität der Verbindungen 12-18 wurde bisher nur ansatzweise insofern beschrieben, daß sich z.B. 16 bis 140°C[255] oder 13 bis 240°C[253] nicht zersetzen. Insbesondere für 15-17 erscheint eine thermische Zersetzung (vgl. Schema 3) zu PcFe und H_2O bzw. HCl und somit eine Untersuchung mit thermoanalytischen Methoden möglich.

4.2.2. Synthese von sauerstoff- und chlorhaltigen PcFe-Derivaten

$(PcFe)_2O$ (12) (bzw. 16) werden nach Literaturvorschriften in DMF[251], PcFeCl (18) (bzw. 17) in conc. HCl-Lösung[200] jeweils bei 100°C aus PcFe (11) dargestellt, wobei ein stetiger Luftstrom durch die Suspension geleitet wird. Das IR-Spektrum von 12 (Abb. 57) ist mit dem Literaturspektrum von $(PcFe)_2O$ identisch. Läßt man in die heiße Suspension von 11 in DMF den Sauerstoff langsam eindiffundieren (48 h), so wird ein neues sauerstoffhaltiges Produkt 19 gebildet. Die C,H,N-Elementaranalyse von 19 ist sowohl mit einer Stöchiometrie PcFe : O = 2 : 1, als auch mit PcFe : O = 1 : 1 vereinbar. Die Massenspektroskopie kann weder zur Identifizierung von 19 noch von 12 eingesetzt werden. Diese Verbindungen sind im

Spektrometer nur unter Zersetzung flüchtig und als Ion höchster Masse findet man jeweils $PcFe^+$ mit m/e = 568. Von 18 hingegen tritt bei m/e = 604 ein Peak auf, der der Masse von $PcFeCl^+$ entspricht.

Die Abbildungen 58 und 59 zeigen die IR-Spektren von 19 und 18 als Nujol-Verreibung. Nimmt man das IR-Spektrum von 19 in KBr auf, so treten neue Banden bei 820, 850 und 890 cm^{-1} auf, die der Bildung von 12 (Abb. 57) zuzuschreiben sind.

Diese Banden zwischen 800 und 900 cm^{-1} werden durch $^{16}O/^{18}O$-Isotopenaustausch der antisymmetrischen Fe-O-Fe-Schwingung zugeordnet[251]. Abgesehen von diesen Banden in 12 sind die IR-Spektren von 12, 18 und 19 fast identisch mit dem von α-PcFe (Abb. 18). Banden bei 800, 900 und 1090 cm^{-1} treten mit anderen Intensitäten als in α-PcFe auf, und einige Absorptionen sind geringfügig zu kleineren Wellenzahlen hin verschoben. Nach dem IR-Spektrum ist 19 kein hydroxidhaltiges PcFe, z.B. PcFe(III)OH oder 15, da keine OH-Valenzschwingung beobachtet wird. Wenn das H-Atom nicht am Sauerstoff gebunden wäre, sondern einen Stickstoff des Pc-Rings protonieren würde (vgl. 16), könnte dies aus dem gut aufgelösten Nujol-Spektrum nicht ermittelt werden, da der Bereich der $(NH)^+$-Valenzschwingung[258] bei 3000 cm^{-1} durch die CH-Valenzschwingung des Nujols verdeckt ist. Die Aufnahme des Spektrums in KBr ist wegen der beschriebenen Zersetzung von 19 nicht möglich. Produkte, die nach dem IR-Spektrum mit $(PcFe)_2O$ (12) bzw. 19 identisch sind, werden auch erhalten, wenn Sauerstoff in eine gesättigte Lösung von 10k in $CHCl_3$ bei Raumtemperatur eingeleitet wird (≙ 12). Dif-

fundiert der Luftsauerstoff langsam in die Lösung ein, so entsteht ein Produkt, dessen IR mit dem von 19 übereinstimmt.

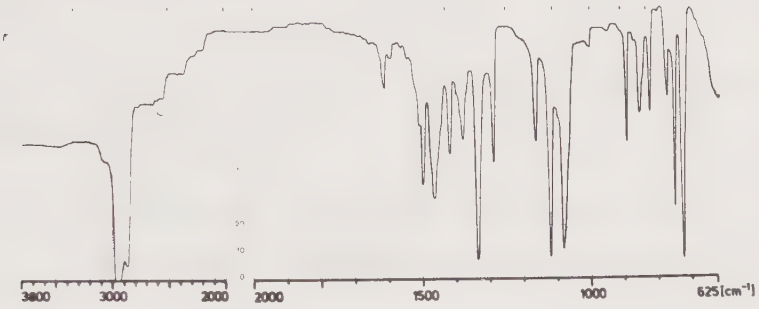


Abb. 57: IR-Spektrum (Nujol) von 12.

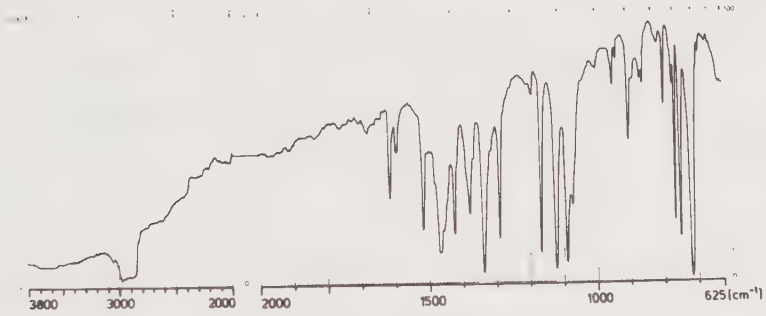


Abb. 58: IR-Spektrum (Nujol) von 19.

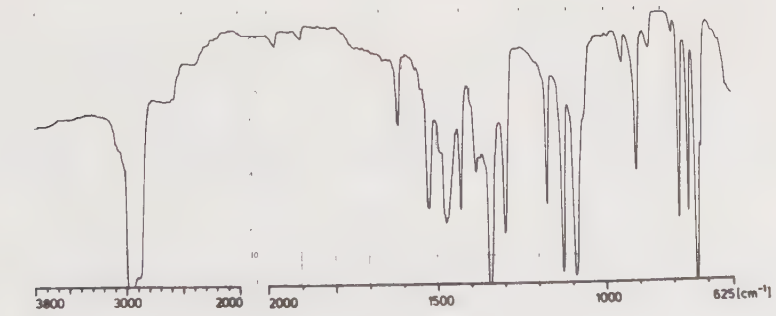


Abb. 59: IR-Spektrum (Nujol) von 18.

4.2.3. Untersuchungen an 12, 18 und 19

4.2.3.1. TG/DTG/DTA

Die TG/DTG/DTA-Untersuchungen von 12 (bzw. 16), 18 (bzw. 17) und 19 brachten als Ergebnis, daß sich diese Verbindungen zwischen 350 und 450°C unter Inertgas zu β-PcFe (IR) zersetzen lassen. In der DTA wird dabei für 12 und 19 ein exothermes, für 18 ein schwaches, endothermes Signal registriert (Tab. 13.).

Tab. 13: Thermische Analyse von β-PcFe, 12, 18 und 19[a].

Verbindung	Thermogravimetrische Zersetzung		DTA-Signal[b]
	Temperaturbereich [°C]	Δm gef. [%]	T_{max} [°C]
β-PcFe	525-610	8.0[c]	595- 605-
β-PcFe	530-625[d]	8.5[c]	600- 610-
12	345-380[e]	2-4	365+
19	360-400[e,f]	2.5-4	385+
18	400-455[e]	6.2	445-

a) Simultane TG/DTG-DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min. b) +: exotherm; -: endotherm.

c) Gesamtverlust bis zur Endtemperatur von 650°C. Vom Rückstand kann kein aufgelöstes IR-Spektrum mehr erhalten werden.

d) Heizrate 5 K/min. e) Endtemperatur der Messung ca. 500°C, Rückstand β-PcFe (IR). f) Im gleichen Temperaturbereich zersetzt sich auch $[HpFeO]_n$, wobei nach dem IR-Spektrum als Festkörper HpFe zurückbleibt[250].

Falls es sich bei den untersuchten Verbindungen um $(PcFe)_2O$ bzw. PcFeCl, (12) bzw. (18), handelt, sollte formal Sauerstoff bzw. Chlor abgespalten werden, während die Zersetzung von 16 bzw. 17 neben PcFe H_2O bzw. HCl liefern sollte (Tab. 14).

Tab. 14: Thermische Zersetzung von sauerstoff- und chlorhaltigen PcFe-Verbindungen; mögliche flüchtige Abspaltungsprodukte und dafür berechnete Massenverluste[a].

Verbindung	Mögliche flüchtige Abspaltungsprodukte	Δm berechnet [%]
12 $(PcFe)_2O$	O_2	1.39
13 PcFe-O_2-FePc	O_2	2.74[b]
15 PcFe$\begin{matrix}(OH)\\(OH)\end{matrix}$FePc	$O_2 + H_2O$	2.90
16 H_2[PcFe-O-FePc]	H_2O	1.56
17 PcFe·HCl	HCl	6.03
18 PcFeCl	Cl_2	5.87
$[PcFeO]_n$[c]	O_2	2.74
$[HPcFeO]_n$[c]	$O_2 + H_2O$	2.90

a) Nichtflüchtiger Rückstand: β-PcFe (vgl. Tab. 13).

b) Gilt auch für 14.

c) Nach TG (Tab. 13) und C,H,N-Analyse mögliche Zusammensetzungen für 19, sowie für 12-16.

Bei 12 und 18 müßte es sich um eine thermische Redoxreaktion handeln, da aus einer Fe^{3+}-Verbindung wieder PcFe mit Fe^{2+} gebildet wird. Solche thermischen Redoxreaktionen sind bisher für sauer-

stoff- oder chlorhaltige PcFe-Verbindungen nicht beschrieben worden. In Tabelle 14 sind die möglichen flüchtigen Abspaltungsprodukte, die bei der thermischen Zersetzung von 12-19 entstehen können, sowie die dafür berechneten Massenverluste aufgeführt.

Der gefundene Massenverlust von 6.2% für 17 bzw. 18 stimmt gut mit den berechneten Werten von 6.03 bzw. 5.87% überein, und nach der Elementaranalyse enthält das zurückbleibende PcFe (11) kein Chlor mehr. Eine Unterscheidung zwischen 17 und 18 nach den TG-Daten ist jedoch nicht möglich. Ebensowenig kann nach den Ergebnissen der TG zwischen $(PcFe)_2O$ (12) und $H_2[(PcFe)_2O]$ (16) unterschieden werden, da der geringe prozentuale Unterschied zwischen abgespaltenem Wasser (16: 1.56%) und abgespaltenem Sauerstoff (12: 1.39%) mit dieser Methode nicht erfaßt werden kann. Zudem sind die beobachteten Massenverluste zwischen 2 und 4% größer als die für 12 bzw. 16 erwarteten, so daß nach der TG für diese Verbindungen Zusammensetzungen wie in 13-15 nicht auszuschließen sind. Aus diesen Gründen kann aus den TG-Messungen auch für 19 keine Zusammensetzung angegeben werden.

Die thermischen Stabilitäten der Verbindungen 12/16, 17/18 und 19 (Tab. 13) sprechen für eine sehr feste chemische Bindung von Chlor bzw. Sauerstoff an PcFe, und nicht nur für eine Anlagerung (Physisorption)[195,196] von H_2O, O_2 oder HCl.

Die hohe thermische Stabilität dieser Verbindungen wird besonders deutlich, wenn man die Temperaturbeständigkeit von PcFe (11) selbst betrachtet. In der TG (Heizrate 2 K/min) wird für 11 ab

525°C ein Massenverlust registriert, dessen erstes Maximum (DTG) bei 595°C liegt. Bis 650°C wird für reines PcFe ein Gesamtmassenverlust von 8.0% aufgezeichnet; vom verbleibenden Rückstand kann kein aufgelöstes IR-Spektrum mehr erhalten werden. In der DTA wird diese Zersetzungsreaktion von zwei endothermen Signalen bei 595 und 605°C begleitet (Tab. 13; s.a. Tab. 16).

Eine Lösung des Problems, ob es sich bei 12/16 bzw. 19 um eine Wasser- bzw. Sauerstoffabspaltung handelt, bietet sich aufgrund der großen Unterschiede im Siedepunkt von O_2 bzw. H_2O an. Von den im Inertgasstrom flüchtigen Zersetzungsprodukten kann das Wasser ohne große Schwierigkeiten in einer Kühlfalle (-50°C) vom Sauerstoff abgetrennt werden. Wird der Inertgasstrom dann z.B. durch einen WLD geleitet, so können O_2 und - nach dem Entfernen der Kühlfalle - H_2O getrennt nachgewiesen werden.

4.2.3.2. Einsatz der EGA-Methode[260]

Mit der EGA-Methode (Evolved Gas Analysis) können die bei thermischen Messungen entstehenden gasförmigen Produkte nachgewiesen werden, indem diese die Wärmeleitfähigkeit (WLF) eines Trägergasstroms verändern. Dazu wird die Wärmeleitfähigkeit des reinen Trägergasstroms vor Passieren des Ofenraums und nach Passieren des Ofenraums in einem Wärmeleitfähigkeitsdetektor (WLD) verglichen. Wird der Trägergasstrom im Ofenraum mit einem Reaktionsgas beladen, so hat diese Gasmischung eine andere WLF als der reine Trägergasstrom, und es entsteht das EGA-Meßsignal.

Wegen der hohen absoluten Empfindlichkeit und Wärmeleitfähigkeit von Helium und Wasserstoff sind Messungen in Wasserstoff- oder Heliumatmosphäre sehr empfindlich auf entstehende gasförmige Produkte, aber es kann nicht ohne weiteres auf eine bestimmte Gasart geschlossen werden. Wählt man Stickstoff als Trägergas, so wird die absolute Empfindlichkeit der Messung zwar verringert, dafür kann jedoch zwischen zugemischten Gasen mit einer besseren bzw. schlechteren WLF als N_2 unterschieden werden (vgl. Tab. 15), da das aufgezeichnete EGA-Signal im einen Fall unterhalb, im anderen Fall oberhalb der EGA-Grundlinie liegt.

Tab. 15: Relative Wärmeleitfähigkeit verschiedener Gase bei 37.8°C, normiert auf N_2 = 100[260b].

H_2	He	CH_4	O_2	N_2	CO	NH_3	H_2O	CO_2
716	575	134	103	100	97	96	70	65

Mit einer Erweiterung der üblicherweise verwendeten EGA-Apparatur und einer sinnvollen Folge von Messungen in unterschiedlichen Trägergasen ist somit eine Unterscheidung zwischen Wasser und/oder Sauerstoff als abgespaltene Gasart möglich. Die Erweiterung besteht in einer zwischen Ofenausgang und WLD eingebauten Kühlfalle, in der das Wasser aus dem Trägergasstrom ausgefroren werden kann, während der Sauerstoff die Kühlfalle ungehindert passiert.

In Tabelle 16 sind die thermoanalytischen Daten der EGA/DTA-Untersuchungen von 12, 19 und β-PcFe aufgeführt. Eine ausführliche Diskussion der Daten findet sich bei MOLL[260]. Als wichtige

Tab. 16: Thermoanalytische Zersetzung von 12, 19 und β-PcFe in H_2-, He- oder N_2-Atmosphäre[a].

Verbindung	Methode (Atmosphäre)	Endtemp.[b] [°C]	T_a	T_m [°C]	T_e[c]
12	EGA (N_2)	530	384	394-	402
	EGA (He)	530	378	394-	412
	EGA (H_2)	530	344	377-	?
			?	393-	424
	DTA (N_2)	530	381	390+	396
	DTA (He)	530	376	389+	392
	DTA (H_2)	530	364	375+	379
			383	388-	390
19	EGA (N_2)	560	400	405+	407
			417	424-	433
			510+	Beginn	
	EGA (He)	530	401	416-	425
	EGA (H_2)	530	376	392-	422
	DTA (N_2)	560	405	413+	419
	DTA (H_2)	530	380	390+	393
			395	398-	400
β-PcFe	EGA (N_2)	620	501+	Beginn	
	EGA (He)	850	457-	Beginn	
			611	625-	?
			697	755-	?
	DTA (He)	850	594	599-	604
			?	611-	617
			742	746+	751

Fortsetzung Tab. 16:

a) Heizrate 5 K/min. b) Endtemperatur bis 560°C: Rückstand nach IR-Spektrum β-PcFe. Endtemperatur >620°C: vom Rückstand wird kein interpretierbares IR-Spektrum mehr erhalten.

c) T_a ("Anfangstemperatur") bzw. T_e ("Endtemperatur") ist die Temperatur, bei der das Meßsignal 50% seiner Intensität erreicht hat. T_m ist die Temperatur des Peakmaximums.
Ein + (-) bedeutet, daß bei EGA-Signalen die Gasmischung eine bessere (schlechtere) WLF als das Trägergas hat. Bei DTA-Messungen bedeutet + (-) eine exotherme (endotherme) Reaktion. Das Wort "Beginn" soll darauf hinweisen, daß bei der angegebenen Temperatur ein erstes Abweichen von der Nullinie beobachtet wird.

Ergebnisse brachten die EGA-Messungen von 12 und 19, daß im gleichem Temperaturbereich, in dem in der TG-Messung ein Massenverlust registriert wird (Tab. 13) Gase (und auch organische Feststoffe) freigesetzt werden. Durch die Verwendung der Kühlfalle und Messungen in N_2 als Trägergas kann definitiv ausgeschlossen werden, daß bei der thermischen Zersetzung von 12 oder 19 Wasser frei wird. Der aus 12 und 19 abgespaltene Sauerstoff tritt allerdings nur als Zwischenprodukt auf, da O_2 bei Temperaturen um 400°C sofort mit PcFe als Kohlenstofflieferant in einer exothermen Reaktion zu CO, CO_2 und anderen Produkten abreagiert (überprüft durch O_2-Puls in He-Atmosphäre; s.a. GC-Untersuchungen). Dies erklärt auch den für 12 gefundenen zu hohen Massenverlust in der TG (Tab. 13).

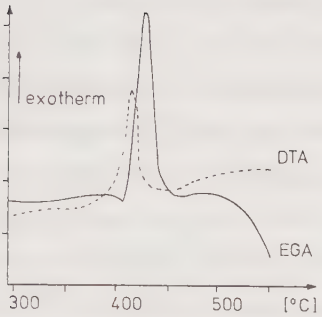


Abb. 60: EGA und DTA von 19 in N_2-Atmosphäre (vgl. Tab. 16).

Zur Veranschaulichung der in Tabelle 16 aufgeführten Daten sind in Abbildung 60 die EGA- und DTA-Kurven der thermischen Zersetzung von 19 in N_2 dargestellt. Das kurze, aber deutlich positive EGA-Signal bei 405°C, das durch die Zumischung eines Gases mit höherer WLF als N_2 zustandekommt, kann mit der Detektion einer kleinen Menge O_2 erklärt werden. Die Hauptmenge des freigesetzten Gases (negatives EGA-Signal bei 424°C) hat jedoch eine schlechtere WLF als N_2 und besteht nach GC-Untersuchungen zum größten Teil aus CO_2. Bei ca. 500°C wird die thermische Stabilitätsgrenze von PcFe erreicht; in der EGA wird die Freisetzung von H_2 registriert. Durch ergänzende EGA- und temperaturabhängige massenspektroskopische Untersuchungen[260b] können als weitere gasförmige Zersetzungsprodukte von PcFe N_2 und HCN nachgewiesen werden. Stickstoff und Wasserstoff als gasförmige Produkte der thermischen Zersetzung von PcFe (11) konnten massenspektroskopisch auch von russischen Autoren identifiziert werden[203].

Führt man die EGA-Messungen in reduzierender Wasserstoffatmosphäre aus, so reagiert der aus 12 und 19 abgespaltene Sauerstoff zu Wasser ab. PcFe selbst wirkt dabei als Katalysator[159,261], so daß die Reaktion von H_2 und O_2 zu H_2O bereits ab 250°C abläuft, während bei Abwesenheit eines Katalysators unter 400°C keine Reaktion stattfindet. Die Reduktionstemperaturen von 12 und 19 liegen gegenüber den thermischen Zersetzungstemperaturen in Inertgasatmosphäre jeweils nur ca. 20°C niedriger (Tab. 16). Aber auch in Wasserstoffatmosphäre bildet sich bei der Zersetzung von 12 und 19 immer noch ein kleiner Teil CO_2, das die zwischen Ofenraum und WLD geschaltete Kühlfalle (-78°C) passieren kann und ein EGA-Signal liefert. Die reduktive Zersetzung von 12 und 19 wird in der DTA von zwei charakteristischen, nahe beieinanderliegenden Signalen begleitet, von denen das erste eine exotherme und das zweite eine endotherme Reaktion anzeigt.

4.2.3.3. Gaschromatographische Untersuchungen

Zur Bestimmung der bei der thermischen Zersetzung von 12 und 19 entstehenden Gase wurde eine Probenvorbereitungsmethode angewandt, die bereits bei anderen Untersuchungen von gasförmigen Spaltprodukten aus Festsubstanzen zum Einsatz kam[262a].

Eine abgewogene Menge der Probe wird dazu in die in Abbildung 61 gezeigt Glasapparatur (85 cm^3 Rauminhalt) gebracht. Das Gefäß wird mehrmals evakuiert und mit Helium belüftet, das später auch als Trägergas für die GC-Untersuchungen dient. Nach dieser Vorbereitung wird durch Septum und Hahn eine lange Nadel bis etwa

in die Mitte der Apparatur eingeführt und ein Heliumstrom eingeleitet. Der untere Teil der Apparatur mit der Probe wird dann im Rohrofen innerhalb 40 min auf 200°C gebracht und anschließend 50 min bei dieser Temperatur gehalten, um eventuell anhaftendes Wasser und/oder adsorbierte Gase von der Probe zu entfernen.

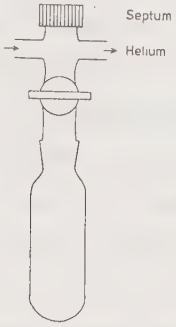


Abb. 61: Zersetzungsapparatur für die gaschromatographische Untersuchung abgespaltener Gase.

Nun wird wieder evakuiert und die Probe mit einer ungefähren Heizrate von 5 K/min auf 410°C erhitzt. Diese Temperatur wird 5 min gehalten. Abschließend wird noch 2 min lang auf 430°C erhitzt. Innerhalb von 2 min wird dann das Reaktionsgefäß auf Raumtemperatur abgekühlt und durch vorsichtiges Belüften mit Helium im Gefäß Atmosphärendruck eingestellt.

Auf diese Art wird erreicht, daß die Atmosphäre in der Apparatur nur aus den Zersetzungsgasen und Helium besteht. Während das Kreuzungsstück bis zum Ende der GC-Untersuchungen ständig mit Helium gespült wird, kann die lange Nadel einer gasdichten Spritze

durch Septum und Hahn in den Reaktionsraum eingeführt und das Gemisch aus Zersetzungsgasen und Helium somit entnommen werden. Mit Helium als Trägergas können die gasförmigen Zersetzungsprodukte nun gaschromatographisch untersucht werden.

Mit der bei der GC-Analyse[262b] verwendeten Silicagel- bzw. Molsiebsäule (2 m, 60°C) können prinzipiell O_2, N_2, CH_4, CO, CO_2 und - mit Einschränkung - H_2 aufgetrennt und nachgewiesen werden, nicht aber H_2O! Auf der Silicagelsäule erfolgt die Auftrennung von CO, CO_2 und CH_4; O_2 und N_2 haben gleiche Retentionszeiten. Auf der Molsiebsäule können dann aber O_2 und N_2 getrennt werden, während CO_2 adsorbiert wird.

Die Messung über Silicagel lieferte folgende Zusammensetzung der gasförmigen Zersetzungsprodukte:

12:	12.5%	O_2 und N_2;	1.5%	CO;	86% CO_2
19:	13%	O_2 und N_2;	5%	CO;	82% CO_2

CH_4 und H_2 wurden nicht detektiert.

Nach der Trennung von O_2 und N_2 auf der Molsiebsäule kann das Verhältnis von O_2 zu N_2 bestimmt werden. Die Zersetzung von 12 liefert danach etwa 13 (Gewichts-) Teile N_2 auf 1 Teil O_2; für 19 wird ein Verhältnis von 7.5 Teile N_2 auf 1 Teil O_2 gefunden. Würden diese beiden Gase nicht aus der Zersetzung von 12 bzw. 19, sondern aus eventuell nach Reaktionsende eingeschleppter Luft stammen, so müßte N_2 und O_2 im "Atmosphärenverhältnis" von etwa 3.3 : 1 detektiert werden.

Während der Zersetzung von 12 und 19 bildet sich an den kälteren Teilen der Glasapparatur ein farbloser Niederschlag, dessen Hauptbestandteile Phthalimid (6) und Phthalodinitril (3) sind. Die Identifizierung von 3 und 6 erfolgte IR-spektroskopisch und durch DC, jeweils durch Vergleich mit den Reinsubstanzen.

Es ist anzunehmen, daß die gefundenen O_2-haltigen Folgeprodukte bei der Reaktion des freigesetzten Sauerstoffs mit dem Pc-Makrocyclus entstehen. Bei dieser oxidativen Zerstörung einiger Moleküle des Makrocyclus' werden als Nebenprodukte auch N_2 und 3 gebildet. Die zunächst überraschend erscheinende Entstehung von N_2 wird aber verständlich, wenn man die nur ca. 100°C höher liegende thermische Zersetzung von PcFe selbst betrachtet, bei der neben H_2 und HCN ebenfalls N_2 freigesetzt wird. Die Vielfalt von Folgeprodukten, die bei der thermischen Zersetzung von 12 und 19 entstehen, machen jedoch trotz der Kombination von TG-, EGA- und GC-Untersuchungen die Ermittlung des Sauerstoffgehalts von 12 und 19 fast unmöglich.

4.2.3.4. UV/VIS-Spektroskopie

Das in Chlorbenzol aufgenommene UV/VIS-Spektrum von 18 (λ_{max} = 654 nm) ist bis auf die schwache Absorption bei 837 nm identisch mit dem von PcFe (11) (λ_{max} = 655 nm). Die Absorption bei 837 nm, die von STILLMAN und THOMSON[185] auch im Spektrum von PcFe gefunden wurde, ist in Übereinstimmung mit anderen Autoren[254] jedoch Verunreinigungen von 11 zuzuschreiben. Mit einer neuen, einfachen Prüfmethode kann spektroskopisch schnell und sicher unterschieden

werden, ob die aufgenommenen Spektren von 11 oder PcFeCl (18) stammen. Dazu nimmt man zuerst die Spektren in Chlorbenzol auf (Abb. 62a; 11 bzw. 18). Nach Zugabe von Pyridin bildet sich sowohl aus 11 wie auch aus 18 als Endprodukt $PcFe(py)_2$ (10e) (Abb. 62d), und im Spektrum tritt die für 10e charakteristische Bande bei 415 nm neben der Q-Bande bei 655 nm auf. Während PcFe (11) direkt zu 10e abreagiert (11: Abb. 62a-d), bildet sich aus PcFeCl (18) erst ein Zwischenprodukt unbekannter Zusammensetzung mit einem neuen, charakteristischen Absorptionsmaximum bei 690 nm (18: Abb. 62b). Dieses Zwischenprodukt reagiert nach einiger Zeit ebenfalls zu 10e, wie an dem Intensitätsverlust der Bande bei 690 nm und der Intensitätszunahme der Absorptionen bei 415 und 655 nm zu erkennen ist (18: Abb. 62c, d). 10e bildet sich aus 18 auch, wenn eine Suspension von 18 in Pyridin 4 h bei 100°C gerührt wird. Das erhaltene Produkt ist bezüglich IR-Spektrum, thermischer Stabilität (TG) und Elementaranalyse identisch mit 10e, das in Pyridin direkt aus β-PcFe dargestellt wurde.

UV/VIS-spektroskopisch kann auch für $(PcFe)_2O$ (12) und 19 gezeigt werden, daß die Verbindungen in einer Chlorbenzol/Pyridin-Mischung zu 10e abreagieren. Die Absorptionsmaxima in reinem Chlorbenzol liegen für 12 bei 687 nm, für 19 bei 684 nm (Abb. 62a; 12 bzw. 19). Wird zu dieser Chlorbenzollösung etwas Pyridin zugegeben, so bilden sich nicht isolierbare Zwischenprodukte (λ_{max} ~622 nm), die unterschiedlich schnell zu 10e weiterreagieren (Abb. 62b-d; 12 bzw. 19). Auch bei anderen sauerstoffhaltigen PcFe-Verbindungen tritt diese Bande um 620 nm auf, wenn das Spektrum in Gegenwart eines Aminliganden oder DMSO aufgenommen wird[252,253].

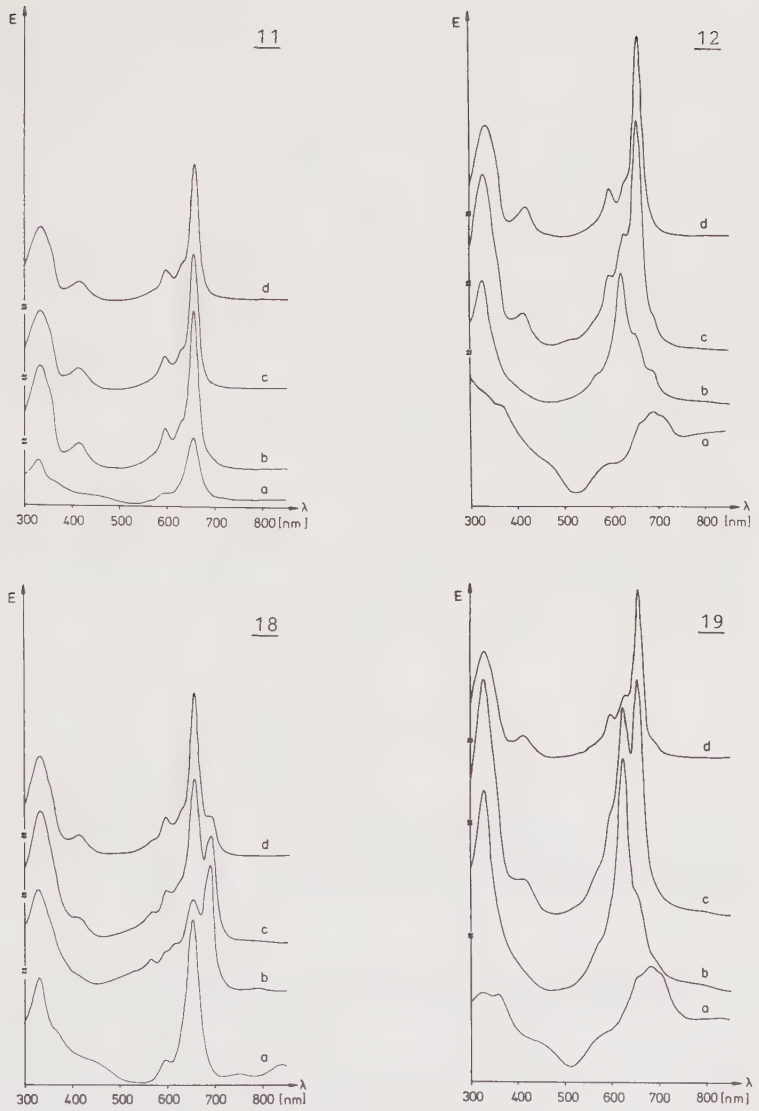


Abb. 62: Zeitabhängige UV/VIS-Spektren von PcFe (11), $(PcFe)_2O$ (12), PcFeCl (18) und 19:

a) In Chlorbenzol. b-d) In Chlorbenzol/Pyridin (30:1).
b) Sofort nach Pyridinzugabe. c) 10 min später.
d) Nach 24 h. Abweichend davon 19:
c) Nach 24 h. d) Nach 72 h.

Bei dem Zwischenprodukt von 12 (λ_{max} = 622 nm) könnte es sich um eine Verbindung der Zusammensetzung (py)PcFe-O-FePc(py) handeln, da die entsprechende Manganverbindung, deren Struktur bekannt ist, ebenfalls um 620 nm absorbiert[263]. Wegen der langsameren Reaktionsgeschwindigkeit von 19 zu 10e (Abb. 62) wird für das Zwischenprodukt von 19 (λ_{max} = 621 nm) eine oligomere oder polymere Struktur der Art (py)$[PcFeO]_n$(py) vorgeschlagen. In einer UV/VIS-spektroskopischen Arbeit von JONES und TWIGG[264] wurde eine Bande bei 626 nm dem Dimerisationsprodukt von PcFe zugeordnet. ERCOLANI[265] konnte aber kürzlich nachweisen, daß diese Bande nicht durch die Erhöhung der PcFe-Konzentration im verwendeten Lösungsmittel DMSO, sondern nur bei Zutritt von Luft auftritt. Somit muß die "Dimerisierung" von PcFe als ein chemischer Prozeß unter Bildung sauerstoffhaltiger PcFe-Verbindungen wie z.B. 12 oder 19 (vgl. auch COLLAMATI[252,253] aufgefaßt werden, und nicht als Dimerisierung im Sinne einer physikalischen Aggregatbildung.

Aufgrund der mit $[HpFeO]_n$[250] identischen thermischen Stabilität von 19 und der langsameren Reaktionsgeschwindigkeit in Chlorbenzol/Pyridin von 19 gegenüber $(PcFe)_2O$ (12), wird für 19 eine oligomere oder polymere Struktur $[PcFeO]_n$ vorgeschlagen.

4.2.4. Synthese und Eigenschaften von $(PcFe)_2S$ (20)

Eine analoge Verbindung zu 12, in der der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist, war bisher nicht bekannt. Die Darstellung von $(PcFe)_2S$ (20) erfolgt durch Umsetzung einer gesättigten Lösung von $PcFe(pip)_2$ (10g) in CS_2 mit einem Überschuß von Schwefel, der

ebenfalls in CS_2 gelöst ist. Der entstehende Niederschlag von 20 wird mit CS_2 gewaschen, um den überschüssigen Schwefel herauszulösen; die C,H,N,S-Elementaranalyse des getrockneten, dunkelblauen Pulvers bestätigt die angegebene Zusammensetzung von 20. Das IR-Spektrum der Verbindung (Abb. 63) ist den IR-Spektren von α-PcFe (Abb. 18) und 19 (Abb. 58) sehr ähnlich.

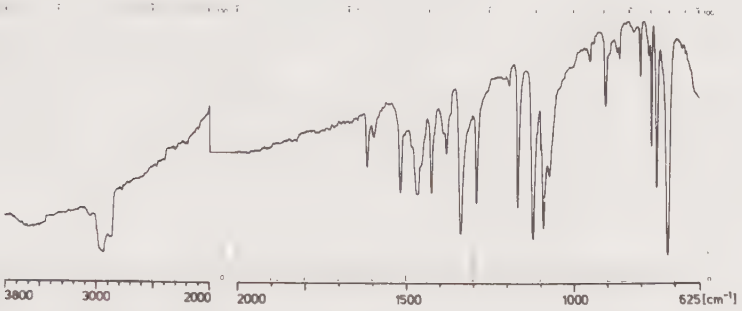


Abb. 63: IR-Spektrum (Nujol) von $(PcFe)_2S$ (20).

Ebenso wie bei 12 und 19 tritt auch bei 20 im MS Zersetzung ein (vgl. TG); als Ion höchster Masse wird $PcFe^+$ gefunden.

Thermisch läßt sich aus 20 der Schwefel in einer Stufe (TG/DTA; N_2-Atmosphäre; Heizrate 2 K/min) zwischen 390 und 420°C abspalten, und es bleibt β-PcFe zurück. Der dabei gefundene Massenverlust von 2.5% stimmt gut mit dem berechneten Wert von 2.7% überein. In der DTA äußert sich die Abspaltung des Schwefels mit einem exothermen Signal bei 415°C. 20 ist somit thermisch um ca. 50°C stabiler als das Sauerstoff-Analoge 12 (s. Tab. 13).

Wird die thermische Zersetzung von $(PcFe)_2S$ (20) in einem Schlenkrohr unter ähnlichen Bedingungen, wie sie in Kap. 4.2.3.3. beschrieben sind, durchgeführt, so entsteht neben β-PcFe elementarer Schwefel, der sich an den kälteren Teilen des Schlenkrohrs abscheidet und durch Lösen in CS_2 bzw. durch Verbrennen identifiziert wird. Der abgespaltene Schwefel reagiert nicht mit 20 oder dem zurückbleibenden PcFe (11). Mit der Abspaltung von elementarem Schwefel aus 20 kann als gesichert gelten, daß es sich um das oxidierte $(PcFe)_2S$ und nicht um $[HPcFe]_2S$ mit Eisen in der Oxidationsstufe +2 handelt, da aus letzterer Verbindung thermisch H_2S abgespalten werden sollte.

Die Abspaltung des Schwefels kann aber nicht nur thermisch, sondern auch in Lösung - z.B. durch Pyridin - erfolgen, wobei als Endprodukte der Reaktion $PcFe(py)_2$ (10e) und elementarer Schwefel entstehen. 10e wird in der Lösung UV/VIS-spektroskopisch nachgewiesen, der ausgefallene Schwefel wird abfiltriert und dann identifiziert. Das Elektronenanregungsspektrum von 20 (20 ist in Chlorbenzol schwerer löslich als 12 bzw. 19) zeigt eine breite Absorption mit Maximum bei 685 nm (Abb. 64a). Nach Zugabe von Pyridin gewinnt eine neue Absorption bei 621 nm an Intensität, die einem Zwischenprodukt zuzuordnen ist, das innerhalb eines Tages zu 10e (Banden bei 655, 595, 415 und 332 nm) weiterreagiert (Abb. 64b-d). In Analogie zu 12 wird für dieses Zwischenprodukt die Zusammensetzung (py)PcFe-S-FePc(py) mit sechsfach koordiniertem Eisen vorgeschlagen (vgl. Kap. 4.2.3.4.). $(PcFe)_2O$ (12) bzw. $(PcFe)_2S$ (20) reagieren in Chlorbenzol/Pyridin (30 : 1) qualitativ etwa gleich schnell zu 10e ab.

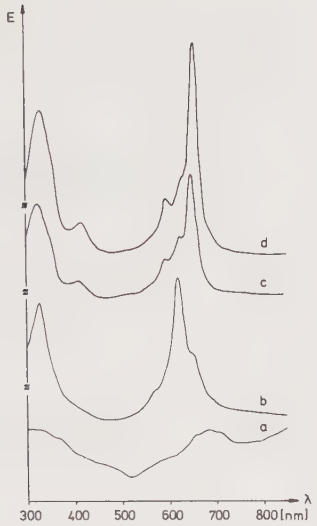


Abb. 64: Zeitabhängiges UV/VIS-Spektrum von $(PcFe)_2S$ (20).
a) In Chlorbenzol. b-d) In Chlorbenzol/Pyridin (30:1).
b) Sofort nach Pyridinzugabe. c) 10 min später.
d) Nach 24 h.

4.2.5. Cyanidhaltige PcFe-Verbindungen

4.2.5.1. Vorbemerkungen

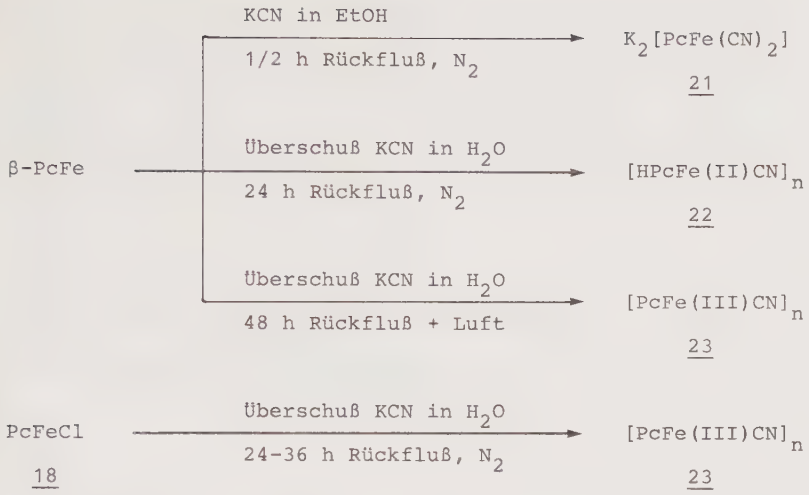
Die Lage der CN-Valenzschwingung in Eisen-Cyanid-Verbindungen ist ein anerkanntes Kriterium zur Identifizierung der Oxidationsstufe des Eisens. In anorganischen Fe-CN-Komplexen, die Eisen in der Oxidationsstufe +2 enthalten, liegt ν_{CN} im IR-Spektrum üblicherweise im Bereich 2040-2090 cm^{-1} und für Fe^{3+}-Komplexe zwischen 2100 und 2150 cm^{-1} [266]. Damit ist eine elegante Möglichkeit gegeben, das Fe^{2+}/Fe^{3+}-Problem in cyanidhaltigen PcFe-Verbindungen über die Lage der CN-Valenzschwingung zu lösen.

$K_2[PcFe(CN)_2]$ (21) war bisher die einzige bekannte cyanidhaltige PcFe-Verbindung. Charakteristisch für diese diamagnetische Fe^{2+}-Verbindung ist die gute Löslichkeit in Wasser und Ethanol, so daß von 21 die Aufnahme eines ^{1}H-NMR-Spektrums möglich ist[138]. 21 konnte jedoch nicht analysenrein erhalten werden, da sich die Verbindung in Abwesenheit von überschüssigem Cyanid zersetzen soll. Untersuchungen an 21 wurden deshalb stets in Lösungen mit freiem Cyanid vorgenommen[171,185].

4.2.5.2. Synthese und Charakterisierung neuer cyanidhaltiger PcFe-Komplexe

Bei der Darstellung dieser Komplexe wurde davon ausgegangen, daß sich unter N_2-Schutz Produkte mit Eisen in der Oxidationsstufe +2, bei Anwesenheit von Sauerstoff dagegen Fe^{3+}-Komplexe synthetisieren lassen. Da Cyanid ein bedeutend stärkerer Komplexbildner als Chlorid ist, sollte es möglich sein, in PcFe·HCl (17) bzw. PcFeCl (18) das Cl^- gegen CN^- auszutauschen.

In Schema 5 sind die Synthesebedingungen von 21-23 aufgeführt. Die neuen Produkte $[HPcFeCN]_n$ (22) und $[PcFeCN]_n$ (23), die in quantitativer Ausbeute entstehen, sind in Wasser unlöslich und können nach Beendigung der Reaktion abfiltriert, ausgewaschen und bei 90°C getrocknet werden. 22 ist ein etwas hygroskopisches, dunkelgrünes, 23 ein violettes Pulver. Die durch Luftoxidation aus β-PcFe und die durch Ligandenaustausch aus 18 erhaltenen Produkte 23 sind identisch.



SCHEMA 5

Die Elementaranalysen der Verbindungen 21-23 belegen die in Schema 5 angegebenen Stöchiometrien, wobei 21 zusätzlich noch 2 Moleküle Ethanol enthält (s.a. TG, Tab. 17). Das Fe^{2+}-enthaltende 22 benötigt zum Ladungsausgleich noch ein Gegenion. Die Zusammensetzung $[KPcFeCN]_n$ für 22 kann durch eine vollständige Elementaranalyse ausgeschlossen werden, da 22 nur 0.38% Kalium enthält (berechnet K: 6.17% für $[KPcFeCN]_n$). Nimmt man statt K^+ als Gegenion H^+ an, so stimmen gefundene und berechnete Analysenwerte zufriedenstellend überein. Das Proton in 22 dürfte wahrscheinlich aus der in einer wässrigen KCN-Lösung stets vorhandenen HCN stammen. Die Zusammensetzung von 22 und 23 wird ferner auch durch die thermische Analyse bestätigt (Tab. 17).

Tab. 17: Thermische Analyse von 21-23[a)]

Verbindung	Thermogravimetrische Zersetzung (TG) Temperaturbereich [°C]; Δm ber./gef. [%]	DTA-Signal T_{max} [°C]
21·2EtOH	65-155[c)]	c)
		325-
22	170-230[d)]	225-
23	170-250[d)]	230-

a) Simultane TG/DTG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min, Endtemperatur ca. 450°C.

b) -: endotherm.

c) Verlust von 2 Molekülen EtOH; wird in der DTA von einem endotherm abdriftenden Signal begleitet. TG-Rückstand bei 450°C: unbekanntes Zersetzungsprodukt.

d) Abspaltung der axialen Liganden. TG-Rückstand: β-PcFe (IR).

22 und 23 spalten zwischen 170 und 230°C bzw. 170 und 250°C das axial gebundene Cyanid unter Bildung von $(CN)_2$ bzw. HCN ab; zurück bleibt β-PcFe. Die flüchtigen Abspaltungsprodukte konnten in einem Kontrollexperiment im MS nachgewiesen werden. 22 und 23 werden dabei im MS-Einlaß (direkt) bei ca. 150°C thermisch zersetzt und im Spektrum werden Peaks bei m/e = 27 und m/e = 52 registriert, die ionisierten Molekülen von HCN bzw. $(CN)_2$ entsprechen.

Die in der TG gefundenen Massenverluste stimmen gut mit den für 22 und 23 berechneten Werten überein. Für 21 wird in der TG der theoretische Wert des Massenverlusts der beiden Ethanolmoleküle zwischen 65 und 155°C gefunden. Ein weiterer Massenverlust tritt

bis zur Endtemperatur der Messung (450°C) nicht ein. Der dann aus der TG entnommene Rückstand zeigt im IR-Spektrum Zersetzung von 21 an. Das entstandene unbekannte Produkt weist im Bereich der CN-Valenzschwingung mehrere Absorptionen unterschiedlicher Intensität auf.

In den Abbildungen 65-67 sind die IR-Spektren von 21-23 dargestellt, deren charakteristisches Merkmal die CN-Valenzschwingung um 2100 cm^{-1} ist.

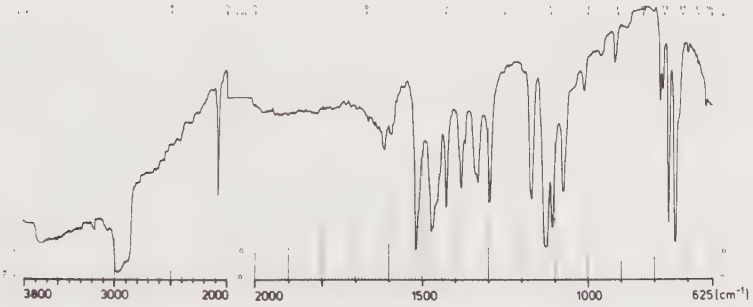


Abb. 65: IR-Spektrum (Nujol) von $K_2[PcFe(CN)_2]$ (21).

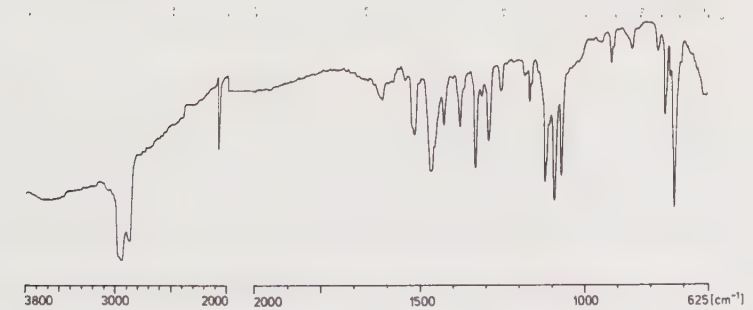


Abb. 66: IR-Spektrum (Nujol) von $[HPcFeCN]_n$ (22).

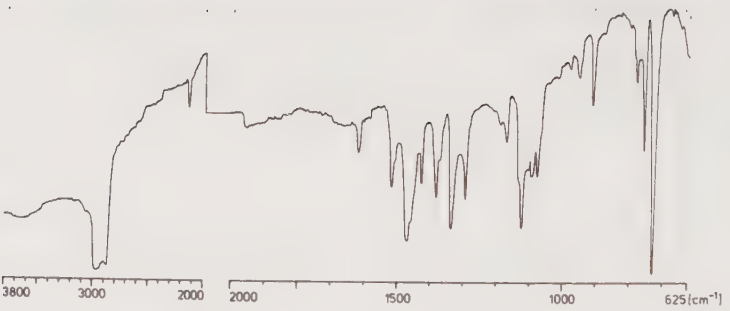


Abb. 67: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcFeCN]_n$ (23).

In den Spektren der unter Luftabschluß dargestellten Produkte 21 und 22 liegen diese Absorptionen bei 2065 bzw. 2060 cm^{-1}, wie es für Fe^{2+}-Verbindungen zu erwarten ist. 21[138] wie auch 22 sind diamagnetisch. Für 22 wurde der Diamagmetismus mit der Gouy-Methode bei Raumtemperatur und bei +158°C gemessen. Das IR-Spektrum von 23 zeigt ν_{CN} bei 2133 cm^{-1}; die Verbindung enthält somit Fe^{3+}. Die Messung der temperaturabhängigen magnetischen Suszeptibilität bestätigt dies. 23 stellt einen low-spin Komplex mit einem ungepaarten Elektron dar, für den das effektive magnetische Moment bei -180°C zu 2.2 B.M., bei +20°C zu 2.4 B.M. bestimmt wird.

Interessant sind die IR-Spektren von $[HPcFeCN]_n$ (22) und $[PcFeCN]_n$ (23) im Bereich von 1060-2130 cm^{-1}. Sie gleichen - insbesondere durch das Vorhandensein der Bande um 1075 cm^{-1} - stark den Spektren von sechsfach koordinierten $[PcFeL]_n$- oder $PcFeL_2$-Verbindungen (Kap. 4.1.), wie z.B. denen von $K_2[PcFe(CN)_2]$ (21), $[PcFe(dib)]_n$ (9b) oder $PcFe(bzNC)_2$ (10h). Dies kann als Hinweis dafür gewertet werden, daß 22 und 23 keine Verbindungen der Zusammensetzung

HPcFeCN bzw. PcFeCN mit fünffach koordiniertem Eisen sind, sondern daß es sich bei den Verbindungen um Polymere mit sechsfach koordiniertem Eisen handelt (Abb. 68). In 22 bzw. 23 bilden dann neben den C-Atomen auch die N-Atome des Cyanids Bindungen zum Eisen aus. (Vergleichbare cyanidverbrückte, jedoch rein anorganische Polymere $[M\text{-}CN]_n$ sind seit langem bekannt[266]).

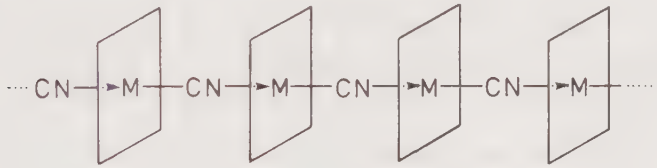


Abb. 68: Strukturvorschlag für polymere, cyanidverbrückte PcFe-Komplexe:

22: ▱ = HPc^-; M = Fe^{2+}.

23: ▱ = Pc^{2-}; M = Fe^{3+}.

Ob das Cyanid terminal - wie in 21 - oder verbrückend - wie in den Verbindungen 22 und 23 - vorhanden ist, kann prinzipiell über die Lage der CN-Valenzschwingung im IR-Spektrum geklärt werden[266,267]. Üblicherweise wird für verbrückendes Cyanid eine Erhöhung der CN-Valenzschwingungsfrequenz gegenüber den Werten ähnlicher Verbindungen, die nur endständiges Cyanid enthalten, gefunden. Dies ist z.B. bei Cobalt-Komplexen für eine Reihe von Verbindungen experimentell abgesichert, während bei Eisen-Komplexen wegen fehlender Kristallstrukturdaten Unsicherheiten bestehen[266,267].

Zwei sehr neue Beispiele für cyanidhaltige, metallorganische Co^{3+}-Komplexe sind $[PcCoCN]_n$ (24)[268] und $[(dmgH)_2CoCN]_n$ (25)[269], in denen das Cobalt - vergleichbar mit 22 und 23 - äquatorial von einem planaren, makrocyclischen System umgeben ist (vgl. Abb. 68; 24: $\square = Pc^{2-}$, $M = Co^{3+}$; 25: $\square = (dmgH)_2^{2-}$, $M = Co^{3+}$). In den Polymeren 24 bzw. 25 ist die CN-Valenzschwingungsfrequenz um 28 cm^{-1} bzw. um 44 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen gegenüber den Werten der Vergleichsverbindungen $Na[PcCo(CN)_2]$ bzw. $K[(dmgH)_2Co(CN)_2]$, die terminales Cyanid enthalten, verschoben.

Auf die Möglichkeit, daß theoretisch auch eine Absenkung der ν_{CN}-Absorptionsfrequenz durch Polymerisation vorstellbar ist, wird in einer Arbeit von DOWS[267] hingewiesen. In Komplexen mit terminalem Cyanid wird die Lage der CN-Valenzschwingung nur von der σ/π-Wechselwirkung der M-CN-Bindung beeinflußt. In polymeren Verbindungen $[M\text{-}CN]_n$ ist sowohl die σ/π-Wechselwirkung der ...M-CN-M-CN...- als auch die der ...CN-M-CN-M...-Bindungen für die Lage von ν_{CN} verantwortlich. Nach den erwähnten Berechnungen kann deshalb in einem Polymer - je nach dem Verhältnis der Bindungsstärke von M-C zu M-N - die Absorptionsfrequenz von ν_{CN} höher oder tiefer liegen als in einer vergleichbaren Verbindung mit terminalem Cyanid. Somit ist die Lage der CN-Valenzschwingung im IR-Spektrum nicht als alleiniges Kriterium für die Klärung der Frage, ob in 22 bzw. 23 endständiges oder verbrücktes Cyanid vorliegt, geeignet.

Die polymere Struktur von 22 und 23 kann jedoch mit Hilfe der Röntgenbeugung an Pulvern ermittelt werden. 22 und 23 liefern

Röntgenbeugungsdiagramme, deren Reflexe bezüglich der Lage und relativen Intensitäten mit $[PcCoCN]_n$ (24) identisch sind. Die Verbindungen 22 und 23 sind somit isostrukturell zum polymeren $[PcCoCN]_n$ (Tab. 18).

Tab. 18: Pulver-Röntgenbeugungsdaten von 22-24; Gitterebenenabstände in pm und relative Intensitäten[246].

$[HPcFeCN]_n$	$[PcFeCN]_n$	$[PcCoCN]_n$ [a]
22	23	24
1229 vs	1275 s	1259 vs
684 m	693 m	690 m
622 w	631 w	622 w
575 w	563 w	577 w
533 m	537 m	538 m
522 sh	519 sh	522 sh
493 vw		
470 vw	477 vw	471 vw
417 w	418 w	414 w
387 w		
352 m	347 m	351 s
342 s	338 m	341 s
317 w	318 w	316 w
311 w		
304 w	304 vw	306 w
285 vw	286 vw	286 vw

a) Das für die Messung benötigte 24 stellte mir freundlicherweise J. METZ zur Verfügung[268].

4.2.6. Schlußbemerkungen

Das Hauptinteresse der in diesem Abschnitt beschriebenen Untersuchungen galt der Klärung des Problems, ob PcFe-Verbindungen der Zusammensetzung HPcFeX, PcFeX, $(HPcFe)_2Y$ oder $(PcFe)_2Y$ (X = Cl^-, CN^-; Y = O^{2-}, S^{2-}) mit Eisen in der Oxidationsstufe +2 bzw. +3 existieren. Aufgrund der durchgeführten Untersuchungen kann

angenommen werden, daß generell sowohl Fe^{2+}-, als auch Fe^{3+}-Verbindungen der angegebenen Zusammensetzung möglich sind; für X = CN^- konnten in der vorliegenden Arbeit die entsprechenden Verbindungen dargestellt werden. Im Gegensatz z.B. zu PcFe·HCl (17) oder PcFeCl (18) bieten die Verbindungen $[HPcFeCN]_n$ (22) und 23 den Vorteil, daß mit der ν_{CN}-Absorption als Indikator bereits anhand des IR-Spektrums entschieden werden kann, ob Fe^{2+} oder Fe^{3+} enthalten ist. Mit der Darstellung von $[PcFeCN]_n$ (23) aus PcFeCl (18) unter Luftabschluß ist auch geklärt, daß das nach LINSTEAD[173] synthetisierte 18 eine Fe^{3+}-Verbindung ist. Die Oxidationsstufe +3 für das Eisen in 18 konnte kürzlich auch durch cyclische Voltametrie und Photoelektronenspektroskopie bestätigt werden[270].

Thermisch - und soweit untersucht - in Lösung in Gegenwart von organischen Basen sind die Fe^{2+}-Verbindungen stabiler als die Fe^{3+}-Verbindungen. In Lösung werden die Fe^{3+}-Verbindungen z.B. von Pyridin zur Fe^{2+}-Verbindung $PcFe(py)_2$ (10e) reduziert. Bei der thermischen Zersetzung von $(PcFe)_2O$ (12), 18-20 und 23 entsteht unter Reduktion β-PcFe, während z.B. das S^{2-} bzw. das CN^- aus $(PcFe)_2S$ (20) bzw. $[PcFeCN]_n$ (23) zu Schwefel bzw. Dicyan oxidiert wird. Die thermische Zersetzung der PcFe(III)-Verbindungen ist somit als thermische Redoxreaktion aufzufassen, und wegen der entstehenden Endprodukte muß die Bindungstrennung im wesentlichen homolytisch erfolgen. Ähnliche thermische Redoxvorgänge sind auch für einige σ-Organylphthalocyaninatoeisen-Verbindungen bekannt[127,157], bei denen die homolytische Spaltung der Fe-C-Bindung diskutiert wird. So konnten z.B. bei der thermischen Zersetzung von $Li_2[PcFe(C{\equiv}C\text{-}R)_2]$ (R = C_6H_5; $C(CH_3)_3$) neben $Li_2[PcFe]$[157]

auch 2,2,7,7-Tetramethyloctadiin-(3,5) bzw. Diphenylbutadiin-(1,3) isoliert werden[127]. Die beiden zuletzt genannten Verbindungen entstehen durch Dimerisierung der intermediär gebildeten Ethinylradikale.

Die thermische Stabilität von 19 ist mit der von $[HpFeO]_n$ identisch[250] und liegt um ca. 20°C höher als die von $(PcFe)_2O$. Da eine quantitative Sauerstoffbestimmung von 19 nicht möglich war (Kap. 4.2.3.), kann die Stöchiometrie nicht eindeutig festgelegt werden. Aufgrund der höheren thermischen Stabilität und der langsameren Reaktionsgeschwindigkeit in Chlorbenzol/Pyridin von 19 gegenüber $(PcFe)_2O$ (12) wird für 19 eine oligomere oder polymere Struktur $[PcFeO]_n$ vorgeschlagen.

Während im TPPFe-System Fe^{3+}-Komplexe der Zusammensetzung $[TPPFeL_2]X$ (z.B. L = Amin; X = Halogenid) bekannt und strukturell abgesichert sind[247], lieferte die Umsetzung vom 18 mit Pyridin nicht $[PcFe(py)_2]Cl$ sondern $PcFe(py)_2$ (10e).

Da CN^- als Brückenligand in $[HPcFeCN]_n$ (22) und $[PcFeCN]_n$ (23) isoelektronisch mit C_2^{2-} ist, stellen diese Verbindungen strukturell eine weitgehende Annäherung an das Modellpolymer $[TAPFeC_2]_n^{2n-}$ dar, für das eine gute elektrische Leitfähigkeit vorhergesagt wird (Kap. 1.5.).

4.3. Synthese und Eigenschaften von Derivaten des peripher substituierten PcFe-Systems

4.3.1. Vorbemerkungen

Wenngleich peripher substituierte Phthalocyaninatometallderivate R_mPcM 8 fast ebensolange bekannt sind wie die unsubstituierten Stammkörper 1 und 2, und als Pigmente seit jeher industriell von Bedeutung sind[137,140], nehmen sie in der Grundlagenforschung nur eine untergeordnete Stellung ein. Die Gründe dafür sind vielfältiger Natur; einerseits boten die Stammkörper 1 und 2 ausreichende Möglichkeiten, um systemspezifische Eigenschaften zu untersuchen, andererseits ist die kompliziertere und - wenn nicht symmetrisch substituiert wird - zu Isomerengemischen führende Synthese von 8 oft ebenfalls ein Hinderungsgrund.

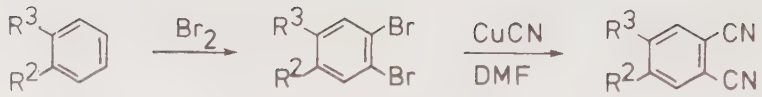
Für die Darstellung von R_mPcM gibt es prinzipiell zwei Wege. Die erste, ausschließlich industriell wichtige und nur für stabile 8 ($M = HH^{2+}$, Cu^{2+}) anwendbare Möglichkeit der Ringsubstitution mit Elektrophilen wird unter drastischen Bedingungen vorgenommen. Chlor und Brom werden z.B. in Salzschmelzen (250°C) in 1 und 2 eingeführt, und auch die Umsetzung mit Oleum oder Chlorsulfonsäure zur Einführung von SO_3H-Gruppen verläuft nicht viel schonender[137,139]. Dabei ist es im allgemeinen schwierig, einen einheitlichen Substitutionsgrad aller Moleküle zu erreichen.

Für die Laborpraxis besser geeignet ist die zweite Möglichkeit zur Darstellung von R_mPcM. Dabei können die in Schema 1 (S. 28)

gezeigten Wege zur Darstellung von 8 eingeschlagen werden, wenn als organische Ausgangssubstanzen die entsprechend substituierten Verbindungen 3-7 eingesetzt werden. Das chemische Problem reduziert sich damit auf die Synthese dieser Benzolderivate, und es entstehen nun R_mPcM-Derivate mit definiertem Substitutionsgrad. Beispiele für 8, die nach diesem Syntheseprinzip dargestellt wurden, sind in der neueren Zeit in der Literatur zu finden[68b,95b, 118,119,125,271-273]. Peripher substituiertes R_mPcM mit Eisen als Zentralmetall sind mit m = 4, R = $C(CH_3)_3$[254], R = SO_3H[274] und m = 16, R = Cl[275] bekannt; es war deshalb zu erwarten, daß sich auch andere R_mPcFe-Verbindungen, ausgehend von substituierten Benzolderivaten, darstellen lassen sollten.

4.3.2. Synthese und Eigenschaften von Me_8PcFe (33), $(MeO)_8$PcFe (34) und Cl_{16}PcFe (35)

Cl_{16}PcFe (35) kann nach der Anhydridmethode, ausgehend von käuflichem Tetrachlorphthalsäureanhydrid (32), dargestellt werden[275], und die Synthese von Me_8PcFe (33) bzw. $(MeO)_8$PcFe (34) kann analog zu der von MELONI[201] beschriebenen Nitrilmethode mit 1,2-Dicyan-4,5-dimethylbenzol (30) bzw. 1,2-Dicyan-4,5-dimethoxybenzol (31) ausgeführt werden. Während die Darstellung von 30 über eine Diels-Alder-Reaktion bereits beschrieben ist[272a], ist 31 nicht bekannt. Beide Verbindungen können aber elegant und in guten Ausbeuten in nur zwei Stufen aus o-Xylol (26) bzw. Veratrol (27) dargestellt werden (Schema 6).



26: $R^2=R^3 = CH_3$ 28: $R^2=R^3 = CH_3$ 30: $R^2=R^3 = CH_3$

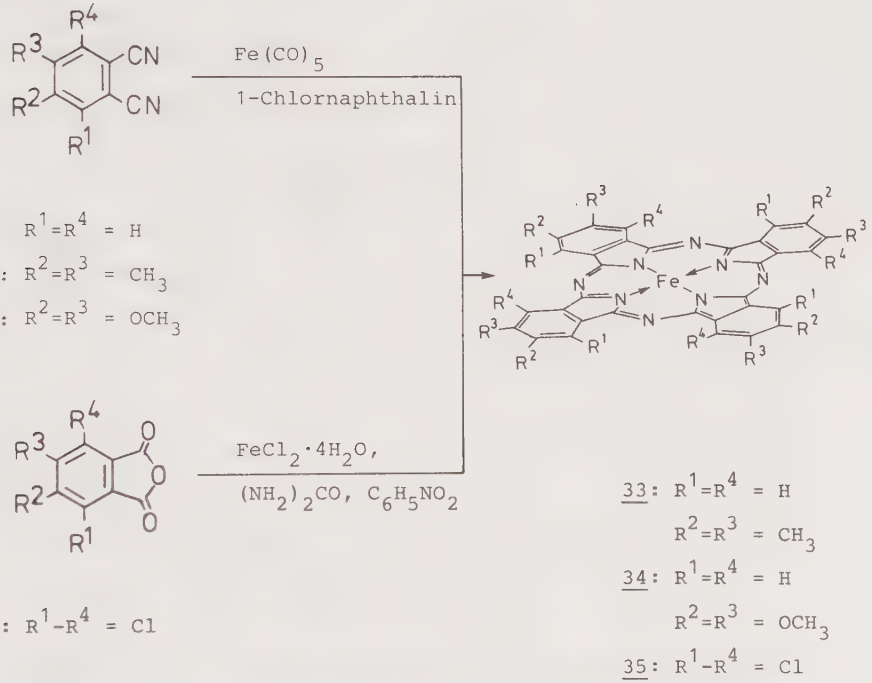
27: $R^2=R^3 = OCH_3$ 29: $R^2=R^3 = OCH_3$ 31: $R^2=R^3 = OCH_3$

SCHEMA 6

Die Bromierung von 26 wird nach Literaturvorschrift[276], die von 27 nach einer Analogvorschrift[277] ausgeführt. Sie verläuft mit dem aktivierten Aromaten 27 in Ausbeuten um 90%, während 28 nur in 36% Ausbeute erhalten wird. Der zweite, entscheidende Reaktionsschritt für die schnelle Synthese der Dinitrile 30 und 31 ist die ROSENMUND-VON BRAUN-Reaktion, d.h. die Umwandlung von Halogenbenzolen in Cyanoverbindungen mittels Kupfer(I)cyanid in Dimethylformamid. 30 und 31 werden so in 43% bzw. 57% Ausbeute erhalten. Bei der Ausführung dieser Reaktion in DMF müssen jedoch zu hohe Temperaturen und ein zu großer Überschuß an CuCN vermieden werden, da die Nitrile 30 und 31 sonst mit den Kupferionen zu den entsprechenden substituierten Kupferphthalocyaninen abreagieren.

Die weitere Umsetzung von 30-32 zu 33-35, die Reaktionsbedingungen und Ausbeuten sind in Tabelle 19 zusammengefaßt. Die Isolierung und Reinigung der unlöslichen, blauschwarzen (33 und 34) oder grünen (35) Produkte erfolgt im Prinzip wie für PcFe (11) in Kap. 4.1.1. beschrieben.

Tab. 19: Synthese, Reaktionsbedingungen und Ausbeuten von 33-35.



Produkt	Ausgangs-verbindung	Reaktionsbedingungen	Ausbeute [% d.Th.]
33 Me_8PcFe	30	1-Chlornaphthalin, Rückfluß, 1.5 h	41
34 $(MeO)_8PcFe$	31	1-Chlornaphthalin, Rückfluß, 1.5 h	37
35 $Cl_{16}PcFe$	32	Nitrobenzol, 190°C, 5 h (Ammonmolybdat)	61

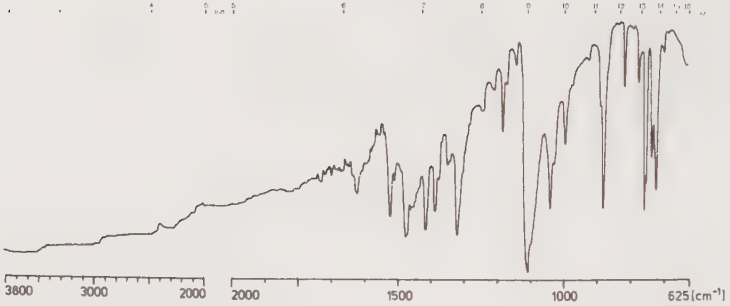


Abb. 69: IR-Spektrum (Nujol) von Me_8PcFe (33).

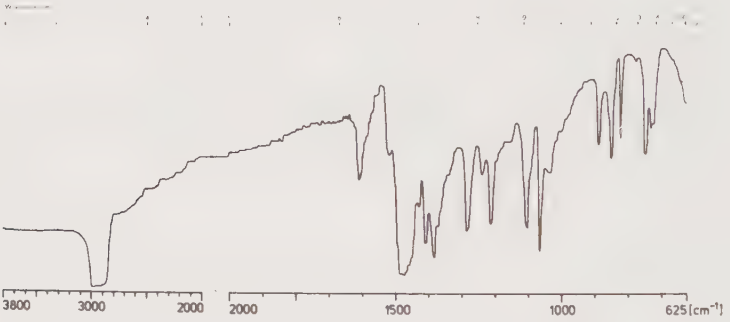


Abb. 70: IR-Spektrum (Nujol) von $(MeO)_8PcFe$ (34).

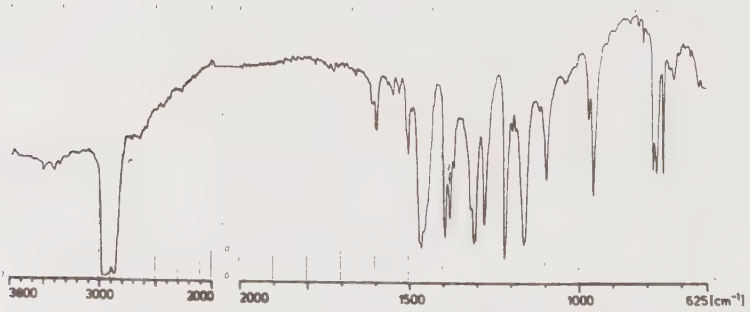


Abb. 71: IR-Spektrum (Nujol) von $Cl_{16}PcFe$ (35).

Die IR-Spektren von 33-35 (Abb. 69-71), die wegen der besseren Auflösung als Nujol-Verreibungen aufgenommen wurden, unterscheiden sich hinsichtlich Anzahl und Intensität der Banden deutlich von α- oder β-PcFe (Abb. 18 und 20). Durch die Substitution des Pc-Rings sind Bandenzuordnungen zu einzelnen Schwingungen unmöglich geworden (vgl. Kap. 4.1.3.). Alleine in 35, dem perchlorierten Phthalocyaninatoeisen, tritt - wie zu erwarten ist - die Aromaten-CH-Deformationsschwingung, die bei PcFe (11) um 730 cm^{-1} liegt[138], nicht mehr auf.

Da die substituierten Verbindungen Me_8PcFe (33), $(MeO)_8$PcFe (34) und Cl_{16}PcFe (35) schwerer löslich sind als der unsubstituierte Stammkörper 11, können auch keine UV/VIS-Spektren in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln aufgenommen werden. In Pyridin aufgenommene Elektronenanregungsspektren entsprechen denen der Bispyridin-Addukte von 33-35 und werden deshalb in Kap. 4.3.3. besprochen. Die thermische Stabilität der substituierten Phthalocyanine 33-35 ist geringer als die von unsubstituiertem PcFe (Tab. 20). Dies mag vor allem an der thermischen Labilität der Substituenten liegen. So ist z.B. bekannt, daß für 2,9,16,23-Tetra(tert.-butyl)-phthalocyaninatoeisen bzw. -cobalt[278] in der TG zwischen 400 und 480°C ein Massenverlust registriert wird, der dem berechneten Verlust der vier tert.-Butylgruppen entspricht, die formal als Isobuten abgespalten werden können. Der Rückstand dieser Zersetzungsreaktion ist nach IR und MS (verunreinigtes) PcFe bzw. PcCo. Der Massenverlust von Me_8PcFe (33) entspricht rein rechnerisch dem Verlust von vier Methylgruppen, bei $(MeO)_8$PcFe (34) dem Verlust von vier Methoxy- oder acht Methylgruppen. Chemisch ist eine

solche Abspaltung unter Erhalt des Pc-Ringsystems bei 33 und 34 aber kaum vorstellbar. Von den Rückständen der TG werden auch keine IR-Spektren mehr erhalten; mit dem registrierten Massenverlust tritt offensichtlich eine Zerstörung der Verbindungen ein.

Tab. 20: Thermoanalytische Daten von 11 und 33-35[a].

Verbindung	Zersetzung[b] Temperaturbereich [°C]	Δ m gef. [%]	DTA-Signal[c] T_{max} [°C]
11 PcFe	525-610	8.0[d]	595- 605-
33 Me_8PcFe	490-555	8.2[e]	535-
34 $(MeO)_8PcFe$	340-415	15.0[f]	400+
35 $Cl_{16}PcFe$	ab 410	g)	

a) Simultane TG/DTG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min. b) In den IR-Spektren der Rückstände sind nur noch wenige, sehr breite Banden vorhanden.

c) +: exotherm; -: endotherm.

d) Bis zur Endtemperatur von 650°C. e) Berechneter Massenverlust für die formale Abspaltung von 4 Methylgruppen: 8.8%.

f) Berechneter Massenverlust für die formale Abspaltung von 8 Methyl- bzw. 4 Methoxygruppen: 14.9% bzw. 15.3%.

g) Keine Zersetzungsstufe; bis 500°C 8% Massenverlust.

Die abnehmende thermische Stabilität in der Reihenfolge PcFe (11) > Me_8PcFe (33) > $Cl_{16}PcFe$ (35) > $(MeO)_8PcFe$ (34) beeinflußt auch die Aufnahme der Massenspektren. Das Molekülion im MS von 11 und

33 kann bei direktem Einlaß beobachtet werden, während für 34 die FD-Technik (Pyridin als Lösungsmittel) angewandt werden muß. Die massenspektroskopische Bestimmung der Molekülmasse von 35 (m/e = 1120) war nicht möglich.

4.3.3. Synthese und Eigenschaften der Monomere Me_8PcFeL_2, $(MeO)_8PcFeL_2$ und $Cl_{16}PcFeL_2$ mit L = Pyridin oder Pyrazin

Die Darstellung von $Me_8PcFe(pyz)_2$ (36a), $Me_8PcFe(py)_2$ (36e), $(MeO)_8PcFe(pyz)_2$ (37a), $(MeO)_8PcFe(py)_2$ (37e), $Cl_{16}PcFe(pyz)_2$ (38a) und $Cl_{16}PcFe(py)_2$ (38e) erfolgt wie für die entsprechenden Monomere 10 beschrieben in flüssigem Pyridin (100-115°C, 4-15 h) oder in geschmolzenem Pyrazin (80-100°C, 24 h) in einer heterogenen Umsetzung aus 33-35 (vgl. Kap. 4.1.2.). Die Bispyridin-Addukte 36e, 37e und 38e werden nach beendeter Reaktion abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei 60°C im Vakuum getrocknet. Bei den monomeren Pyrazin-Addukten 36a, 37a und 38a wird das überschüssige Pyrazin mit Methanol ausgewaschen, nachdem durch Kontrollexperimente, in denen das überschüssige Pyrazin absublimiert wurde, feststand, daß durch die Behandlung mit Methanol keine Polymerisation eintritt. Eine besonders hohe Lösungsmittelbeständigkeit weist $Cl_{16}PcFe(pyz)_2$ auf, das - im Gegensatz zu $PcFe(pyz)_2$ - auch nach 24 h Extraktion mit Aceton oder Chlorbenzol keine Anzeichen einer Polymerisation zum Pyrazin-Polymer zeigt.

Alle Umsetzungen zu den Monomeren 36-38 verlaufen quantitativ; die isolierten Produkte sind blaue bis grüne, sehr schwerlösliche Pulver. Wie die Elementaranalyse und die TG zeigen, enthalten die

Monomere 37a und 37e jeweils zwei Moleküle des freien, nicht-koordinierten Liganden zusätzlich im Kristallgitter.

Die IR-Spektren aller Monomer-Produkte 36-38 (Abb. 72-77) unterscheiden sich relativ wenig von denen der Ausgangsverbindungen 33-35 (Abb. 69-71). Die vielen und oftmals breiten Banden in den Spektren von 33-35 verdecken teilweise Bereiche, in denen Absorptionen der axial gebundenen Liganden in 36-38 zu erwarten sind (vgl. Kap. 4.1.3. und 4.1.4.). So kann z.B. in 36e, 37e und 38e nur noch die vom koordinierten Pyridin stammende Bande um 700 cm^{-1} erkannt werden; alleine in 36e können zusätzlich noch neue Banden (gegenüber 33) bei 1220 und 1450 cm^{-1} dem gebundenen Pyridin zugeordnet werden.

Ähnlich schwierig gestaltet sich auch die Identifizierung von Absorptionen des Pyrazins in 36a, 37a und 38a (Abb. 75-77). Bemerkenswert ist, daß insbesondere die Monomer-Bande um 1590 cm^{-1} gegenüber $PcFe(pyz)_2$ (10a) stark an Intensität verloren hat und somit bei den entsprechenden polymeren Verbindungen nicht mehr zu einer aussagekräftigen Bestimmung des Polymerisationsgrades eingesetzt werden kann. Die Pyrazin-Bande um 700 cm^{-1} (ν_{9b})[227], die in 10a mit mittlerer Intensität auftritt, ist in 37a und 38a nur noch sehr schwach vorhanden, und in 36a kann diese Bande nicht mehr eindeutig identifiziert werden, da bereits im IR-Spektrum von 33 bei dieser Wellenzahl eine Absorption ähnlicher Intensität vorhanden ist. Die γ-C-H-Schwingung des Pyrazins um 800 cm^{-1} [230], die im Spektrum von 10a mit starker Intensität zu sehen ist, verliert in der Reihenfolge 10a > 38a > 37a an Intensität und ist

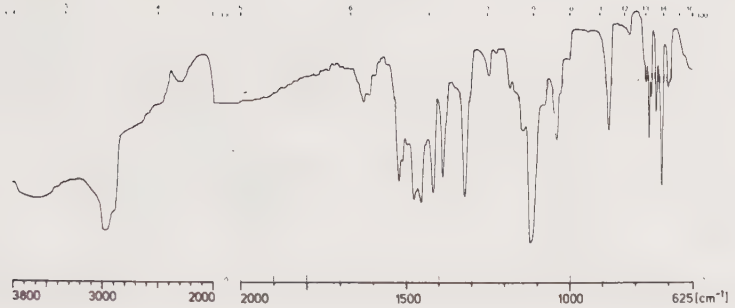


Abb. 72: IR-Spektrum (Nujol) von $Me_8PcFe(py)_2$ (36e).

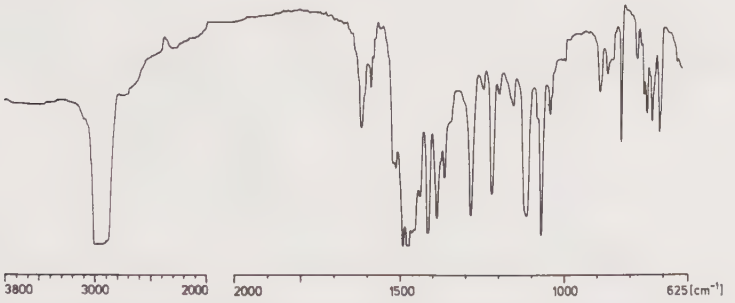


Abb. 73: IR-Spektrum (Nujol) von $(MeO)_8PcFe(py)_2$ (37e).

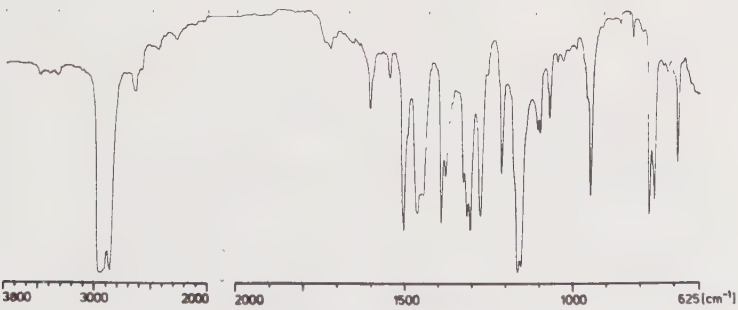


Abb. 74: IR-Spektrum (Nujol) von $Cl_{16}PcFe(py)_2$ (38e).

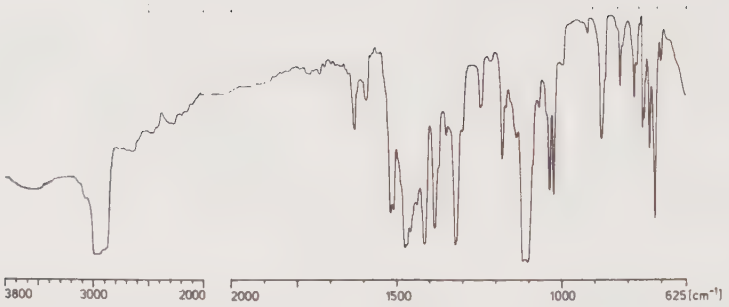


Abb. 75: IR-Spektrum (Nujol) von $Me_8PcFe(pyz)_2$ (36a).

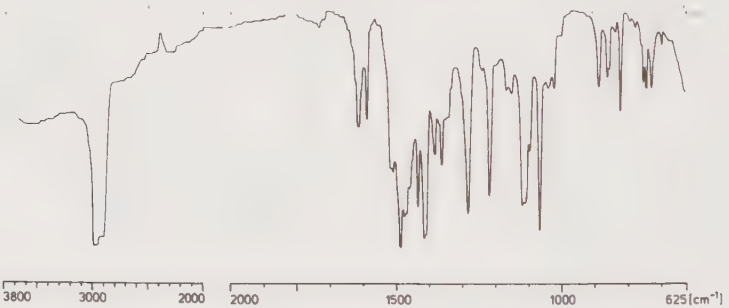


Abb. 76: IR-Spektrum (Nujol) von $(MeO)_8PcFe(pyz)_2$ (37a).

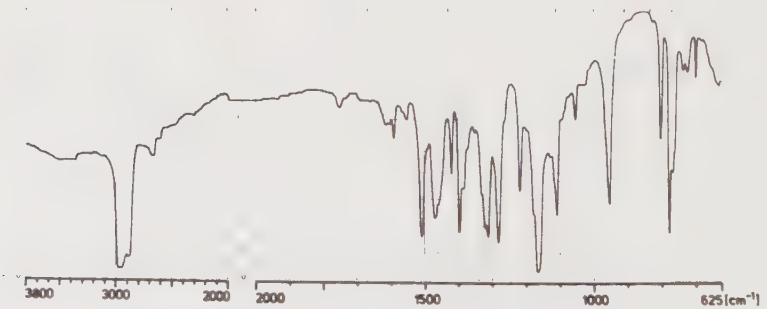


Abb. 77: IR-Spektrum (Nujol) von $Cl_{16}PcFe(pyz)_2$ (38a).

in 36a nicht mehr zu identifizieren (s.a. Kap. 4.1.4.3.). An diesem Beispiel ist eindrucksvoll zu erkennen, wie stark sich die Substitution des makrocyclischen Systems auf die Intensität von Absorptionsbanden axial gebundener Liganden auswirken kann. Eine weitere, charakteristische Bande des endständigen Pyrazins um 1230 cm^{-1} kann in allen drei Verbindungen wegen Überlappung mit Banden der Muttermoleküle 33-35 nicht mehr identifiziert werden.

Die beste Methode, um die Stöchiometrie der Verbindungen R_mPcFeL_2, 36-38, zu verifizieren, ist wiederum die thermische Abspaltung (TG) der axialen Liganden (Tab. 21; vgl. Schema 3). Sofern die Endtemperaturen der TG-Messungen nicht über der Zersetzungstemperatur der Verbindungen 33-35 liegen (Tab. 20), sind die IR-Spektren der TG-Rückstände identisch mit denen von R_mPcFe, 33-35.

Die Abgabe der Pyridin-Moleküle aus 36e, 37e und 38e erfolgt in einer Stufe; thermisch kann deshalb das nichtkoordinierte Pyridin aus $(MeO)_8PcFe(py)_2 \cdot 2py$ (37e) nicht entfernt werden, ohne gleichzeitig die Abspaltung der axialen Pyridinliganden einzuleiten. Aus dem bis 175°C langsam endotherm abdriftenden DTA-Signal der thermischen Zersetzung von 37e kann geschlossen werden, daß bis zu dieser Temperatur hauptsächlich nichtkoordiniertes Pyridin abgegeben wird (vgl. TG von 10c, Abb. 25b). Bei 175°C knickt das DTA-Signal scharf ab und erreicht bei 190°C ein Maximum (endotherm), das die Abspaltung des koordinierten Pyridins anzeigt. Der zwischen 175 und 195°C gefundene Massenverlust für 37e beträgt ca. 15% und stimmt somit recht gut mit dem für die Abspaltung der beiden koordinierten Pyridinmoleküle berechneten Massenverlust von 14% überein.

Tab. 21: Thermoanalytische Daten von R_mPcFeL_2 36-38 mit L = Pyridin oder Pyrazin[a].

Verbindung	Abspaltung der Liganden (TG)		DTA-Signal[b]
	Temperaturbereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	T_{max} [°C]
36e	155-225	18.9/18.2	220-
37e[c]	60-195	28.1/26.1	190-
38e	230-315	12.4/12.5	310-
36a	90-215[d]	19.1/19.3	205-[e]
	215-280		270-[e]
	280-350		340-
37a[f]	50-320[g]	28.4/30.0[g]	g)
38a	225-300[h]	13.8/12.6[h]	285-[e]
	335-385		370-

a) Simultane TG/DTG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min. Werden die Messungen bei Erreichen der Zersetzungstemperatur der Muttermoleküle 33-35 abgebrochen (Tab. 20), so sind die TG-Rückstände nach den IR-Spektren identisch mit 33-35. b) -: endotherm. c) Enthält zusätzlich 2 Moleküle nichtkoordiniertes Pyridin im Kristallgitter. Die Abgabe aller 4 Moleküle erfolgt in einer Stufe.

d) Abspaltung der Liganden erfolgt in drei ineinander übergehende Stufen.

e) Sehr schwach. f) Enthält zusätzlich 2 Moleküle nichtkoordiniertes Pyrazin im Kristallgitter. g) Die Abgabe des gesamten Pyrazins erfolgt in mehreren Stufen mit fließendem Übergang und ohne erkennbares DTA-Signal. h) Abspaltung des Pyrazins erfolgt in zwei getrennten, gleichgroßen Stufen (7.1 + 6.7%).

Der Einfluß der peripheren Substituenten des Pc-Makrocyclus auf die thermische Stabilität von $R_mPcFe(py)_2$ 10e, 36e, 37e und 38e kann am besten anhand der bei der Ligandenabspaltung auftretenden DTA-Signale (endotherm) gezeigt werden (Tab. 1 und 21). Danach nimmt die thermische Stabilität der axialen Pyridin-Addukte $R_mPcFe(py)_2$ in der Reihenfolge 38e (310°C) > 10e (255°C) > 36e (220°C) > 37e (190°C) ab. Die elektronenziehenden Chlorsubstituenten in 38e erhöhen, die elektronenschiebenden Methyl- bzw. Methoxygruppen in 36e bzw. 37e erniedrigen die thermische Stabilität der Fe-py-Bindung. Wenn man davon ausgeht, daß die elektronischen Effekte der Substituenten über die σ/π-Wechselwirkung zwischen Pc-Makrocyclus und dem Zentralmetall an das Eisen mitgeteilt werden[181], sollte dies im Falle von 35 zu einer Erniedrigung, bei 33 und 34 zu einer Erhöhung der Elektronendichte am Eisen gegenüber PcFe (11) führen. Zum perchlorierten 35 sollte das Pyridin somit eine ausgeprägte σ-Donor-Bindung ausbilden können, während diese in 36e und 37e durch die höhere Elektronendichte am Eisen geschwächt werden sollte. Gleichzeitig sollte aber die elektronenschiebende Wirkung der Substituenten die π-Rückbindung zum Pyridin in 36e und 37e stärken.

Für die axialen Pyrazin-Addukte $Me_8PcFe(pyz)_2$ (36a), $(MeO)_8PcFe(pyz)_2$ (37a) und $Cl_{16}PcFe(pyz)_2$ (38a) können analoge Stabilitätsbetrachtungen nicht angestellt werden, da die Zersetzung der Pyrazin-Monomere nicht so übersichtlich abläuft und eine eindeutige Festlegung der thermischen Stabilität von $R_mPcFe(pyz)_2$ nicht möglich ist. Der bedeutenste Unterschied der thermischen Analyse von 36a-38a gegenüber 10a ist, daß die Abgabe der Pyra-

zin-Moleküle nicht in einer Stufe erfolgt. Die TG von 38a (Tab. 21) zeigt deutlich zwei getrennte, etwa gleichgroße Stufen, 36a zersetzt sich in drei Stufen, und die Zersetzung von 37a erfolgt in mehreren Stufen mit fließendem Übergang. Die einzig sinnvolle Erklärungsmöglichkeit für diesen Vorgang ist, daß bei der Zersetzung von 36a und 37a thermisch stabilere Pyrazin-Oligomere und -Polymere gebildet werden (vgl. auch Kap. 4.1.3.1.), die dann beim weiteren Aufheizen ebenfalls zerfallen. Für $Cl_{16}PcFe(pyz)_2$ (38a) kann bewiesen werden, daß sich thermisch das Pyrazin-Polymer aus dem Pyrazin-Monomer bildet. Beendet man die thermische Zersetzung von 38a nach der ersten TG-Stufe (Δm gef.: 7.1%; Δm ber. für die Abspaltung eines Pyrazin-Moleküls aus 38a: 6.3%) bei 310°C, so ist das entstandene blaugrüne Pulver nach dem IR-Spektrum bis auf geringe Intensitätsunterschiede identisch mit dem in Lösung hergestellten $[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$. Bei $Me_8PcFe(pyz)_2$ (36a) und $(MeO)_8PcFe(pyz)_2$ (37a) wird die Hypothese der thermischen Polymerisation zu den entsprechenden Pyrazin-Polymeren auch durch die Beobachtung gestützt, daß der Temperaturbereich des letzten in der TG registrierten Massenverlusts in etwa identisch ist mit dem Zersetzungsbereich von $[Me_8PcFe(pyz)]_n$ bzw. $[(MeO)_8PcFe(pyz)]_n$ (Kap. 4.3.4.). Die peripheren Substituenten R in R_mPcFe wirken sich aber nicht nur auf die thermische Stabilität, sondern auch auf die Elektronenanregungsspektren aus. Wegen der Schwerlöslichkeit dieser substituierten Phthalocyanine können diese Spektren von 36e, 37e und 38e nur aufgenommen werden, wenn als Lösungsmittel der axiale Ligand Pyridin verwendet wird. Die bei den $PcFeL_2$-Addukten 10 angewandte Methode zur Verbesserung der Löslichkeit, wobei als Lösungsmittel eine 0.1 M Lösung des freien Liganden in

Chlorbenzol verwendet wird, führt nur bei 37a zum Erfolg, d.h. zur Aufnahme des Spektrums (λ_{max} = 653, 627 sh, 592, 390, 320 nm).

Tab. 22: Absorptionsmaxima der UV/VIS-Spektren von $R_mPcFe(py)_2$ 10e, 36e, 37e und 38e in Pyridin.

Verbindung	λ_{max} [nm]				
10e	655	595	415	333	
36e	662	635 sh	600	418	337
37e	657	632 sh	596	406	342
38e	679	650 sh	618	437	357

Die in Pyridin aufgenommenen UV/VIS-Spektren von 36e und 37e mit elektronenschiebenden, peripheren Substituenten zeigen im Vergleich zum Pyridin-Addukt 10e des unsubstituierten Phthalocyanins keine großen Veränderungen (Tab. 22). Im perchlorierten Derivat 38e ist dagegen die Q- (679 nm) und die Soret-Bande (357 nm) um 24 nm langwellig gegenüber den Werten von 10e verschoben. Eine deutliche Rotverschiebung von 415 nm in $PcFe(py)_2$ (10e) nach 437 nm in $Cl_{16}PcFe(py)_2$ (38e) erfährt auch die Absorption, die von einem Fe $\longrightarrow$ L oder Pc $\longrightarrow$ L CT-Übergang stammen soll (vgl. Kap. 4.1.3.5.).

Die Festkörper-Reflexionsspektren der Pyrazin-Monomere 36a, 37a und 38a, aufgenommen von 1 proz. Verreibungen in $BaSO_4$, zeigen sehr breite Banden. Die Ermittlung der Maxima ist deshalb nur auf etwa $\pm$5 nm genau. Trotzdem wurden sie als Vergleichsdaten für die entsprechenden polymeren Pyrazin-Komplexe in Tabelle 25 mit aufgenommen.

4.3.4. Synthese und Eigenschaften der Polymere $[Me_8PcFeL]_n$, $[(MeO)_8PcFeL]_n$ und $[Cl_{16}PcFeL]_n$ mit L = Pyrazin oder 1,4-Diisocyanobenzol

Die bei der Darstellung der Polymere $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) und $[PcFe(dib)]_n$ (9b) mit peripher unsubstituiertem Pc-Makrocyclus gewonnenen Erfahrungen konnten auf die Synthesen von $[Me_8PcFe(pyz)]_n$ (39a), $[Me_8PcFe(dib)]_n$ (39b), $[(MeO)_8PcFe(pyz)]_n$ (40a), $[(MeO)_8PcFe(dib)]_n$ (40b), $[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$ (41a) und $[Cl_{16}PcFe(dib)]_n$ (41b) übertragen werden (vgl. Kap. 4.1.4.). Die Pyrazin-Polymere wurden nach der bewährten Methode in einer heterogenen Umsetzung von R_mPcFe 33-35 mit einem 5-10fachen Überschuß von Pyrazin in siedendem Chlorbenzol (3 Tage) gewonnen, und die Isocyanid-Polymere werden analog 9b mit einem 20 proz. Überschuß von dib nach zwei Tagen Rückflußkochen in Aceton erhalten. Die unlöslichen Produkte 39-41 werden abgesaugt, mit Petrolether (Sdp. 60-90°C), Methanol bzw. Aceton ausgewaschen um überschüssigen Ligand zu entfernen, und nach dem Trocknen bei 80-90°C erhält man in quantitativen Ausbeuten die blauen bis blauschwarzen Pulver. 39a wird zusätzlich 1 h im Vakuum auf 200°C erhitzt, um noch anhaftendes Chlorbenzol zu entfernen.

Die Pyrazin-Polymere 39a, 40a und 41a können - ebenso wie 9a - mit Hilfe der TG (Tab. 23) auf ihre Zusammensetzung hin überprüft werden. Bei den Isocyanid-Polymeren 39b, 40b und 41b versagt diese Methode, da dib - wie bereits früher erwähnt - infolge Pyrolyse nur teilweise flüchtig ist.

Tab. 23: Thermoanalytische Daten von $[R_mPcFeL]_n$ 39-41 mit L = pyz oder dib[a].

Verbindung	Abspaltung der Liganden (TG)		DTA-Signal[b]
	Temperaturbereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	T_{max} [°C]
39a	275-350	10.5/11.0	345-
40a	275-340	9.0/ 9.7[c]	340-
41a	290-345	6.7/ 7.2	345-
39b	ab 235	15.8/ d,e)	
40b	ab 245	13.7/ d,f)	285+
41b	ab 290	10.3/d,g)	

a) und b) Siehe Tab. 21. c) Zwischen 150 und 250°C werden zusätzlich 2.5% Chlorbenzol abgegeben.

d) Ligand ist infolge Pyrolyse nur teilweise flüchtig (s.a. Tab.8).

e) Massenverlust in der TG-Stufe zwischen 235 und 325°C: 8.6%. Bis 490°C insgesamt 14.6% Massenverlust. f) Nicht auswertbar, da die Zersetzung von 40b ohne Haltepunkt in die von 34 (Tab. 20) übergeht.

g) Massenverlust in der TG-Stufe zwischen 290 und 370°C: 8.9%.

Die Pyrazin-Polymere $[R_mPcFe(pyz)]_n$ 39a, 40a und 41a sind thermisch alle etwa gleich stabil, und die Abspaltung der Pyrazin-Liganden wird in der DTA mit Maxima bei 340 bzw. 345°C als endotherme Reaktion detektiert. Somit zeigen diese Verbindungen die bei 36e, 37e und 38e festgestellte, signifikante Abhängigkeit von der Art der peripheren Substituenten nicht. Eine Erklärung für diese Beobachtung kann nicht gegeben werden.

Gegenüber monomerem R_mPcFe(pyz)$_2$ 36a, 37a und 38a haben die Polymere deutlich an Stabilität gewonnen, wie dies auch für das Monomer-Polymer-Paar 10a/9a beobachtet wurde (Tab. 1 und 8).

Bezüglich der Interpretierbarkeit der IR-Spektren der Pyrazin-Polymere 39a, 40a und 41a (Abb. 78-80) gilt das für die Monomere 36a, 37a und 38a Gesagte entsprechend. Wichtigstes Indiz für das Vorliegen von verbrückendem Pyrazin in 40a und 41a ist das Fehlen der Monomer-Bande (ν_{8a}) um 1590 cm^{-1} in den IR-Spektren. Auch die in einem Pyrazin-Polymer im IR symmetrieverbotene Schwingung ν_{9b}[230] um 700 cm^{-1}, die in den Monomer-Spektren von 37a und 38a (Abb. 76 und 77) als schwache Absorption zu erkennen ist, fehlt. Die C-H-Deformationsschwingung (ν_{11}) des Pyrazins bei 800 cm^{-1} ist in den Abbildungen 78 und 79 nicht zu identifizieren; in Abbildung 80 tritt die zugehörige Bande bei 810 cm^{-1} auf. Im Polymer 41a ist somit diese Absorptionsbande im Vergleich zum Monomer 38a um 10 cm^{-1} zu höherer Frequenz verschoben. Die Erhöhung der Schwingungsfrequenz von ν_{11}, die auch bei 10a/9a auftritt, soll von der Zunahme der Fe-pyz-Bindungsstärke in pyrazinverbrückten Polymeren verursacht werden[240a].

In den IR-Spektren der Isocyanid-Polymere 39b, 40b und 41b (Abb. 81-83) ist die bezüglich Lage und Intensität dominierende Bande die N≡C-Valenzschwingung um 2100 cm^{-1}. Da in allen Polymeren 9b, 39b, 40b und 41b der Brückenligand identisch ist, die Substituenten am Pc-Makrocyclus aber variiert werden, kann der Einfluß der Substituenten mit der N≡C-Valenzschwingungsfrequenz als Sonde geprüft werden. In Abhängigkeit vom elektronischen Effekt der

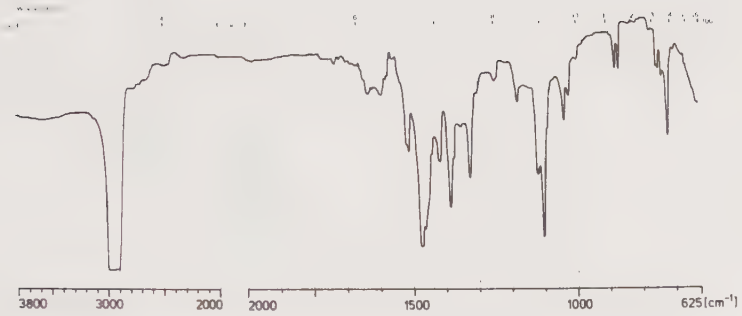


Abb. 78: IR-Spektrum (Nujol) von $[Me_8PcFe(pyz)]_n$ (39a).

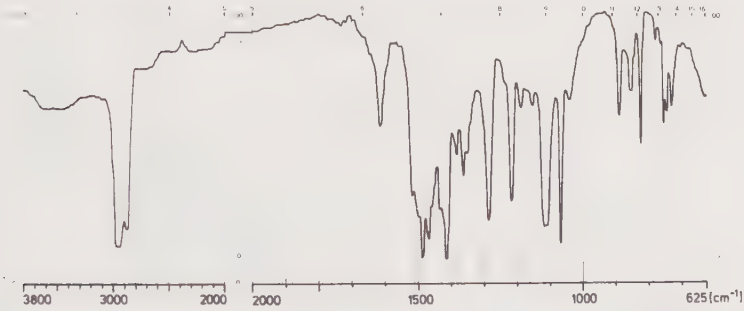


Abb. 79: IR-Spektrum (Nujol) von $[(MeO)_8PcFe(pyz)]_n$ (40a).

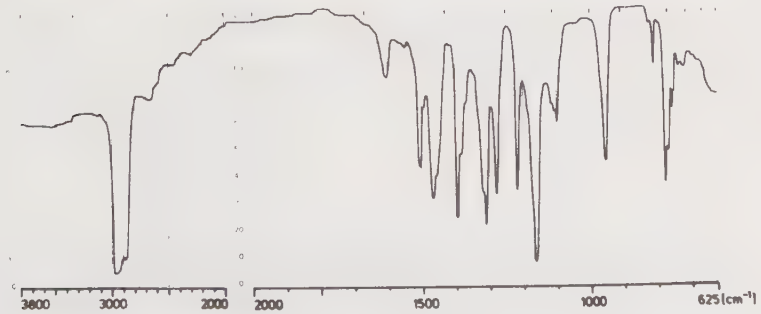


Abb. 80: IR-Spektrum (Nujol) von $[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$ (41a).

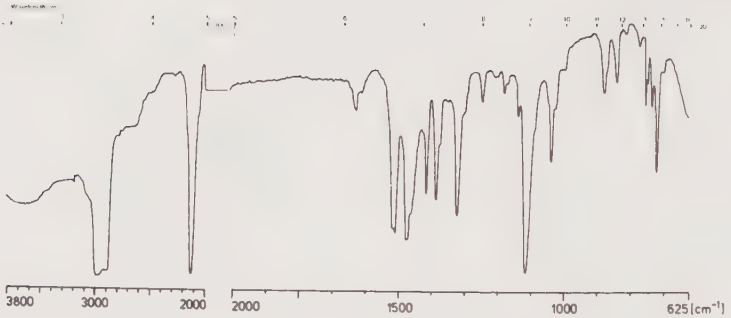


Abb. 81: IR-Spektrum (Nujol) von $[Me_8PcFe(dib)]_n$ (39b).

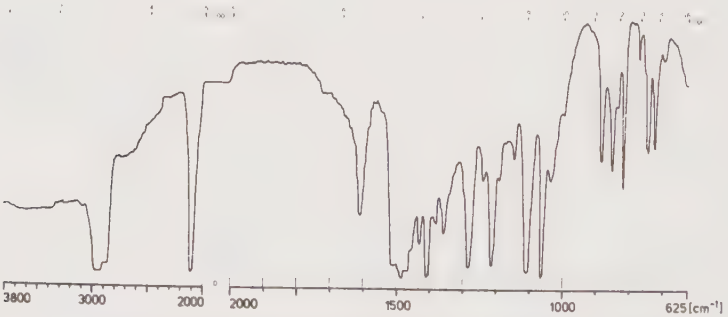


Abb. 82: IR-Spektrum (Nujol) von $[(MeO)_8PcFe(dib)]_n$ (40b).

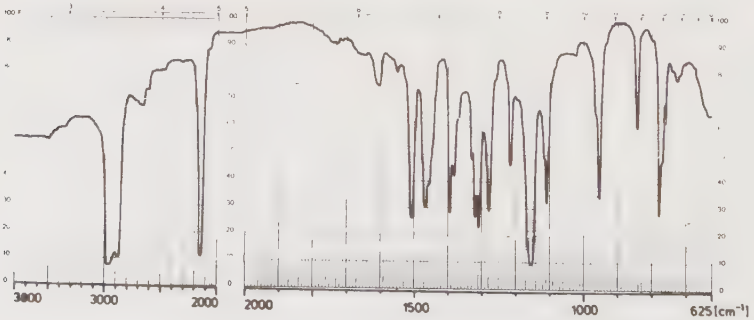


Abb. 83: IR-Spektrum (Nujol) von $[Cl_{16}PcFe(dib)]_n$ (41b).

Substituenten wird die Schwingungsfrequenz der N≡C-Bindung zu höherer Energie (elektronenziehende Gruppen) bzw. zu niedrigerer Energie (elektronenschiebende Gruppen) gegenüber $[PcFe(dib)]_n$ (9b) verschoben (Tab. 24).

Tab. 24: IR-Absorptionsfrequenz der N≡C-Valenzschwingung der Polymere $[R_mPcFe(dib)]_n$; die Spektren wurden als Nujol-Verreibung (*) bzw. als KBr-Preßling (**) aufgenommen.

	freies dib	$[PcFe(dib)]_n$ 9b	$[Me_8PcFe(dib)]_n$ 39b	$[(MeO)_8PcFe(dib)]_n$ 40b	$[Cl_{16}PcFe(dib)]_n$ 41b
$\nu_{N\equiv C}$ $[cm^{-1}]$	2130**	2100**	2094*	2092*	2122*

Eine hohe Elektronendichte am Eisen in 39b und 40b begünstigt die Fe → dib π-Rückbindung in die antibindenden Orbitale der Isocyanidgruppe; die N≡C-Bindung wird dadurch geschwächt und die Schwingungsfrequenz von ν_{NC} nimmt ab. Umgekehrt kann die π-Rückbindung in 41b nicht ausgeprägt sein, da die 16 peripheren Chloratome am Pc-Makrocyclus die Elektronendichte am Eisen vermindern. Folglich liegt die N≡C-Valenzschwingungsfrequenz mit 2122 cm^{-1} deutlich höher als z.B. in 9b und erreicht fast schon den Wert des freien Liganden (ν_{NC}: 2130 cm^{-1}).

Elektronenanregungsspektren dieser schwerlöslichen dunkelblauen Verbindungen können in Lösung gar nicht und als Festkörperspektren in Reflexion nur unter Schwierigkeiten erhalten werden. Die ungewöhnlich breiten Banden der Reflexionsspektren von 36-41 machen

die Bestimmung der Bandenmaxima unsicher (geschätzter Fehler: ± 5 nm), und teilweise sind nur noch zwei Banden (Q- bzw. Soret-Bande) deutlich zu erkennen; eine Interpretation der Daten (Tab. 25) verbietet sich deshalb. Ein Vergleich dieser Daten mit denen aus Tabelle 6 und 10 kann wegen der unterschiedlichen Qualität der Spektren nicht empfohlen werden.

Tab. 25: UV/VIS-Daten aus Festkörperreflexionsspektren. Die Spektren von $R_mPcFe(pyz)_2$ 36-38 und $[R_mPcFeL]_n$ (L = pyz oder dib) 39-41 wurden von 1 proz. Verreibungen in $BaSO_4$ gegen $BaSO_4$ als Weißstandard aufgenommen.

Verbindung		λ_{max} [nm]			
36a	$Me_8PcFe(pyz)_2$	682	400 sh	340	
37a	$(MeO)_8PcFe(pyz)_2$	665	395 sh	340	
38a	$Cl_{16}PcFe(pyz)_2$	695	424	360	
39a	$[Me_8PcFe(pyz)]_n$	758 sh	695	595 sh	344
39b	$[Me_8PcFe(dib)]_n$	687	340		
40a	$[(MeO)_8PcFe(pyz)]_n$	740 sh	663	400	344
40b	$[(MeO)_8PcFe(dib)]_n$	735 sh	675	342	
41a	$[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$	704	413	357	
41b	$[Cl_{16}PcFe(dib)]_n$	750 sh	702	404 sh	358

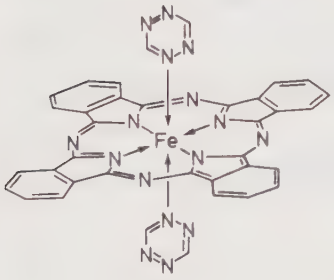
4.4. Anhang: Synthese und Eigenschaften von PcFe-Tetrazin-Verbindungen

4.4.1. Vorbemerkungen

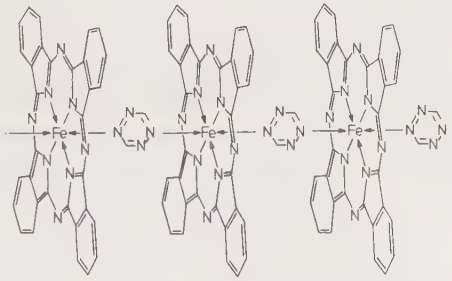
VORSICHT! Bei der Umsetzung von 0.3 g β-PcFe mit 1.2 g s-Tetrazin kam es zu einer heftigen Explosion mit großer Zerstörungskraft. Die Darstellung weiterer PcFe-Tetrazin-Verbindungen wurde daraufhin eingestellt.

4.4.2. Einleitung

1,2,4,5-Tetrazin (42), auch symmetrisches Tetrazin genannt, kann anstatt Pyrazin in 9a und 10a als koordinationsfähiger Aminligand zur Synthese von strukturell analog aufgebauten PcFe-Verbindungen wie $PcFe(tz)_2$ (43) und $[PcFe(tz)]_n$ (44) eingesetzt werden.



43



44

Obwohl die Darstellung von s-Tetrazin bereits seit 1900 bekannt ist[279], sind auch nach neueren, überarbeiteten Literaturvorschrif-

ten nur mäßige Ausbeuten zu erzielen[280]. Diese geringen Ausbeuten und die leichte Zersetzlichkeit von 42 sind für Umsetzungsversuche mit PcFe (11) hinderlich, und die dabei erhaltenen Produkte standen nur in kleinen Mengen für Untersuchungen zur Verfügung.

Die schrittweise Synthese von 42 beginnt mit einer 1,3-dipolaren Cycloaddition von zwei Molekülen Diazoessigsäureethylester in Natronlauge und führt über die Oxidation der 1,2-Dihydro-s-tetrazin-3,6-dicarbonsäure zur s-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure, die dann thermisch zu s-Tetrazin decarboxyliert wird. SPENCER[280], der diesen Reaktionsweg zur Darstellung von 42 optimiert hat, gibt als Gesamtausbeute für s-Tetrazin 24% d.Th. an.

Bei der Synthese des in der vorliegenden Arbeit verwendeten 42 wurden die von SPENCER beschriebenen Reaktionsbedingungen exakt eingehalten, aber trotzdem konnte 42 nur in einer maximalen Ausbeute von 7.8% d.Th. erhalten werden. Das dargestellte 42 muß sofort weiter umgesetzt werden, da es auch in einem Schlenkrohr unter Luft- und Lichtabschluß nicht längere Zeit haltbar ist.

4.4.3. Synthese und Eigenschaften von $PcFe(tz)_2$ (43) und $[PcFe(tz)]_n$ (44)

Die Synthese des Monomers 43 wurde auf zwei Wegen versucht. Der erste Syntheseweg führt über den Austausch der axialen Piperidin-Liganden von $PcFe(pip)_2$ (10g) gegen s-Tetrazin zu 43. 10g wird dazu in HCl-freiem $CHCl_3$ (gereinigt über basischem Al_2O_3) gelöst

und ein Überschuß 42 zugegeben. Die Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, am nächsten Morgen wird die dunkelblaue Suspension filtriert, der Rückstand mit einigen Tropfen Methanol gewaschen und bei Raumtemperatur getrocknet. Die so erhaltenen 130 mg blaues Pulver wurden für die Identifizierung von $PcFe(tz)_2$ verbraucht.

Die heterogene Umsetzung von β-PcFe in geschmolzenem Tetrazin (42) bei 100°C, die nach den vorhandenen Kenntnissen ebenfalls zur Darstellung von $PcFe(tz)_2$ (43) geeignet sein sollte, führte bereits nach wenigen Minuten Reaktionsdauer zu der eingangs erwähnten heftigen Explosion. Es ist anzunehmen, daß die metallorganische Verbindung PcFe (11) das s-Tetrazin katalytisch unter Gasentwicklung (N_2, HCN?) zersetzte. Vor ähnlichen Umsetzungen mit s-Tetrazin muß deshalb eindringlich gewarnt werden.

Das Polymer 44 wurde in Chlorbenzol (48 h, Badtemperatur 100-120°C, abgedunkeltes Reaktionsgefäß) in einer heterogenen Reaktion aus β-PcFe und 42 dargestellt. Diese Umsetzungsexperimente, die dreimal ausgeführt wurden, verliefen ohne Zwischenfall, jedoch wurden auch weitere Umsetzungsversuche in Lösung nach der Explosion eines Darstellungsversuchs von 43 eingestellt.

43 und 44 sind blaue, schwerlösliche, bei Raumtemperatur stabile Pulver; ihre IR-Spektren sind in den Abbildungen 84 und 85 dargestellt. Durch Vergleich mit dem IR-Spektrum des freien s-Tetrazins[280] können in 43 Banden bei 1200 cm^{-1} und 930 cm^{-1} Schwingungen des koordinierten Tetrazins zugeordnet werden. Im IR-Spek-

trum von 44 treten diese Absorptionen nicht mehr auf. Die γ-C-H-Schwingung des Pc-Makrocyclus[138], die im Spektrum von $PcFe(tz)_2$ (43) bei 738 cm^{-1} zu sehen ist, wird in 44, wie auch bei allen anderen Polymeren des unsubstituierten Phthalocyanins (vgl. Kap. 4.1.4.2.), signifikant zu niedrigerer Frequenz (44: 723 cm^{-1}) verschoben.

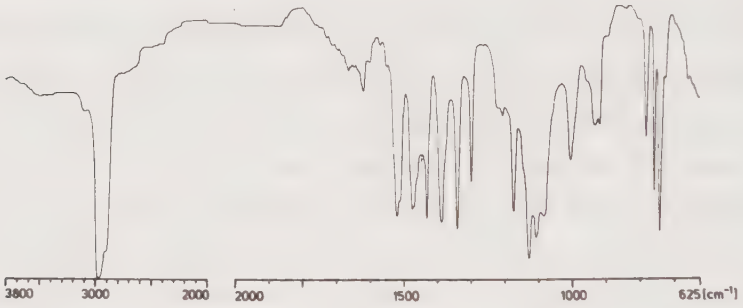


Abb. 84: IR-Spektrum (Nujol) von $PcFe(tz)_2$ (43).

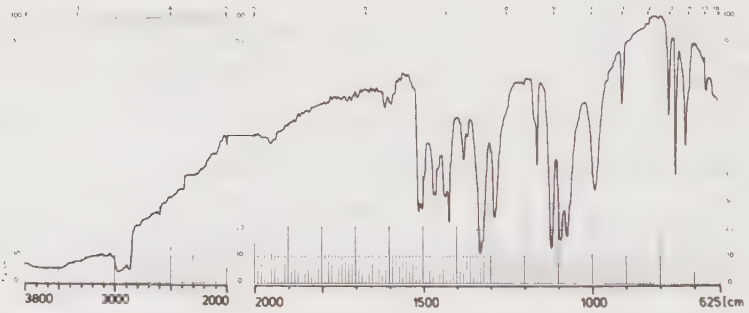


Abb. 85: IR-Spektrum (Nujol) von $[PcFe(tz)]_n$ (44).

Nach den Ergebnissen der Thermogravimetrie sind 43 und 44 bis 135°C bzw. ca. 160°C stabil und spalten das s-Tetrazin in einer exothermen Reaktion (DTA) ab (Tab. 26). Bei der bekannten gerin-

gen Beständigkeit von 42 ist anzunehmen, daß ein Teil des s-Tetrazins nach der Abspaltung zersetzt wird. Besonders bei der thermischen Zersetzung von 43 ist auffallend, daß kein deutlich ausgeprägtes Ende des Massenverlusts in der TG zu sehen ist. Insofern erinnert die TG an die bei der Abspaltung von dib aus 9b erhaltenen TG-Diagramme.

Tab. 26: Thermische Analyse von $PcFe(tz)_2$ (43) und $[PcFe(tz)]_n$ (44)[a].

Verbindung	Abspaltung der Liganden (TG)		DTA-Signal[b]
	Temperaturbereich [°C]	Massenverlust ber./gef. [%]	T_{max} [°C]
43	135-295	22.4/17.0[c]	190+
			280+
44	160/220-310	12.6/13.0[d]	300+

a) Simultane TG/DTG/DTA-Messung unter Stickstoff (20 ml/min), Heizrate 2 K/min, Endtemperatur ~500°C. Rückstand der Messung: β-PcFe (IR). b) +: exotherm.

c) Massenverlust bis 500°C: 21.2%.

d) Schleppender Beginn; zwischen 160 und 220°C 2.3% Massenverlust.

5. Leitfähigkeitsmessungen

5.1. Einleitung

Im Mittelpunkt des Interesses der vorliegenden Arbeit standen Synthese und umfassende Charakterisierung von eindimensionalen, über konjugationsfähige Brückenliganden polymerisierten Phthalocyaninatoeisen-Verbindungen, sowie ihrer monomeren Analoga. Von diesen Verbindungen wurde ohne zusätzliche Dotierung die spezifische elektrische Gleichstromdunkelleitfähigkeit an gepreßten Pulvern gemessen. Einkristalle in ausreichender Größe für Leitfähigkeitsmessungen konnte von keiner der Verbindungen erhalten werden. An 9a wurden zusätzlich Dotierungsexperimente mit Iod durchgeführt, da bekannt ist, daß viele Phthalocyanine nach Dotierung mit Iod eine deutlich erhöhte Leitfähigkeit zeigen (vgl. Kap. 1.4.)[96,101]. Über temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen können - unter bestimmten Voraussetzungen - die scheinbaren thermischen Aktivierungsenergien der Materialien ermittelt werden.

Wie bereits in Kap. 1.4. dargestellt, können die an Pulvern gemessenen elektrischen Eigenschaften des Materials beträchtlich streuen[3,36,39]. Korngröße, Korngrenzenwiderstände und - wegen der großen Oberfläche mikrokristalliner Pulver - adsorbierte Gase können hierbei eine Rolle spielen. Aber auch bei Leitfähigkeitsmessungen an Einkristallen werden beim gleichen Material bis um den Faktor 5 unterschiedliche Leitfähigkeiten gefunden und dort mit der Qualität des Einkristalls und der Güte der Kontaktierung erklärt[68a,101]. Im Gegensatz zu Leitfähigkeitsmessungen an Ein-

kristallen, die entlang einer definierten Kristallachse durchgeführt werden, wird bei Pulvermessungen die Leitfähigkeit des Materials über alle drei Raumrichtungen gemittelt, und bei eindimensionalen Materialien liegen die Pulverwerte oftmals um den Faktor 10^2 bis 10^3 niedriger als im entsprechenden einkristallinen Material[68a,96].

In Anbetracht der Schwankungsbreite von Leitfähigkeitswerten aus Einkristallmessungen und den in Pulvern zusätzlich vorhandenen Fehlerquellen wird für die vorliegende Arbeit vorgeschlagen, Leitfähigkeiten verschiedener Materialien erst dann als unterschiedlich zu bezeichnen, wenn sie sich um den Faktor 10 unterscheiden. Als signifikant unterschiedlich bezüglich der Leitfähigkeit sind die Materialien einzustufen, wenn die Leitfähigkeitswerte bei gleichen Meßbedingungen um mindestens den Faktor 50 bis 100 differieren.

5.2. Meßprinzip und Meßapparatur

5.2.1. Vorbemerkungen

Die mit Abstand am häufigsten angewandte Meßmethode zur Ermittlung elektrischer Eigenschaften sind die direkten Messungen an kompakten Materialien (gepreßte Pulver, Filme, Einkristalle). Der Begriff "direkt" bedeutet, daß Elektroden am Material angebracht werden, über die die Strom-/Spannungsmessungen erfolgen, während z.B. die Messung der Leitfähigkeit mit Hilfe von Mikrowellen eine indirekte (kontaktlose) Meßmethode darstellt. Einen umfassenden

Überblick über Methoden zur Messung elektrischer Eigenschaften - insbesondere an organischen Materialien - geben mehrere Monographien[3,36,281].

Um bei direkten Leitfähigkeitsmessungen an Pulvern einen guten Kontakt zwischen den einzelnen Mikrokristalliten zu gewährleisten, werden Pulvermessungen stets an gepreßten Proben vorgenommen. Erfolgt die Messung der elektrischen Leitfähigkeit an den Preßlingen in drucklosem Zustand so besteht die Möglichkeit, daß die bei hohem Druck (8 bis $10 \cdot 10^8$ Pa $\hat{=}$ 8-10kbar) hergestellten Preßlinge nach der Druckentlastung mikroskopisch kleine Risse bekommen und dadurch der Gesamtwiderstand des Preßlings ansteigt. Die Anwendung von Druck auch während der Messung ist deshalb vorteilhaft. Bei Drücken von ca. $1 \cdot 10^8$ Pa (1 kbar) erreicht das gepreßte Pulver nahezu die Dichte des entsprechenden einkristallinen Materials[3], und die einzelnen Pulverpartikel haben optimalen elektrischen Kontakt untereinander.

Für Proben mit geringer elektrischer Leitfähigkeit kann die Messung nach der klassischen 2-Kontakt-Methode unter Druck erfolgen[282]. Nachteil der Methode ist, daß neben dem Widerstand des Pulvers gleichzeitig auch die Widerstände zwischen den Elektroden und dem Preßling gemessen werden, und die 2-Kontakt-Methode deshalb nur anwendbar ist, wenn $R_{Probe} >> R_{Elektrodenkontakte}$ ist. Bei der 4-Kontakt-Technik wird dieser Nachteil umgangen, indem über 2 Elektrodenkontakte der Strom in den Preßling eingespeist und an 2 weiteren Kontakten der Spannungsabfall am stromdurchflossenen Preßling abgegriffen wird. Da die Spannungsmessung hierbei stromlos erfolgt, spielen die Elektrodenkontaktwiderstände keine Rolle.

Für Leitfähigkeitsmessungen nach der 4-Kontakt-Methode an Pulvern unter hohem Druck mußte eine geeignete Meßapparatur selbst entworfen und gebaut werden[283].

5.2.2. 4-Kontakt-Leitfähigkeitsmeßapparatur; Meßprinzip nach VAN DER PAUW

Das Meßprinzip nach VAN DER PAUW[284] ist in Abbildung 86 wiedergegeben.

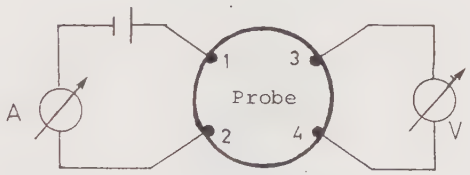


Abb. 86: Schaltskizze zur Messung der Leitfähigkeit nach der VAN DER PAUWschen 4-Kontakt-Methode. 1-4: Goldelektroden, die durch Schalten cyclisch vertauscht werden können.

Im Gegensatz zur 2-Kontakt-Methode, bei der die beiden Elektroden die gesamte Ober- und Unterseite der Probe (ø 13 mm; Dicke 0.6-1.2 mm) bedecken, sitzen alle 4 Kontakte nach der VAN DER PAUW-Methode in quadratischer Anordnung auf einer Seite des Preßlings. Bei der 2-Kontakt-Methode sind die Elektroden Stahlstempel, mit denen gleichzeitig auch der Druck auf den Preßling übertragen wird. Bei der 4-Kontakt-Methode müssen die Stempel auf der Ober- und Unterseite des Preßlings aus isolierendem Material bestehen, und in einen der Stempel müssen die 4 Elektroden eingebaut sein.

Eines der größten Probleme bei der Konstruktion der neuen Meßzelle war es, ein druckfestes und zugleich elektrisch isolierendes Stempelmaterial zu finden. Elektrisch hervorragend isolierende Kunststoffe haben den Nachteil, sich unter dem Meßdruck von 10^8 Pa zu verformen, oder sie sind chemisch nicht für Iod-dotierte Proben geeignet; Glas stellte sich als zu spröde heraus. Den Anforderungen, die an das Stempelmaterial gestellt werden, ist gesintertes Aluminiumoxid gewachsen.

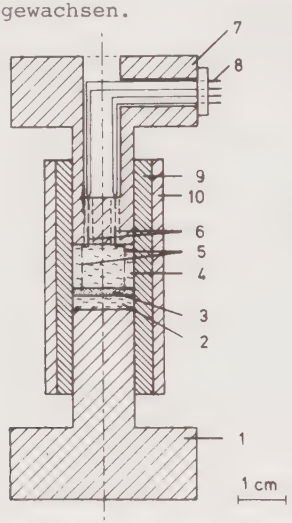


Abb. 87: Schnitt durch eine neue 4-Kontakt-Leitfähigkeitszelle mit quadratischer Anordnung der 4 Elektroden (2 Elektroden sind verdeckt). Erklärung siehe Text.

Der Aufbau und die Funktionsweise der in Abbildung 87 skizzierten neuen Meßzelle ist wie folgt:

Auf den Edelstahlstempel (1), ϕ 13 mm, wird zur elektrischen Isolierung ein poliertes Al_2O_3-Plättchen (2) gelegt, die Führungshülse aus Delrin (9) und Edelstahl (10) über (1) und (2) ge-

schoben, und in die Hülse ca. 150-200 mg des pulvrigen Meßgutes (3) eingefüllt. Der Al_2O_3-Stempel (4) und der Edelstahlstempel (7) vervollständigen die Meßzelle. Im Al_2O_3-Stempel (4) sind von oben nach unten entlang der zylindrischen Außenfläche 4 Kanäle eingefräst, die zueinander jeweils um 90°C versetzt sind. In diese Kanäle sind Golddrähte von 0.25 mm Durchmesser (5) mit Polyesterharz eingeklebt, deren Enden zum Preßling (3) hin ca. 0.1 mm überstehen und so die Elektroden 1-4 (Abb. 86) darstellen. Über vier isolierte Steckkontakte (6), zu denen die vier Golddrähte (5) führen, kann (4) mit (7) verbunden werden. Die weitere elektrische Ableitung der vier Meßelektroden von (6) aus erfolgt über isolierte Drähte in einer Bohrung des Stempels (7) und einen Mehrfachsteckkontakt (8) zu den elektrischen Meßgeräten. Die ganze Meßzelle wird in eine hydraulische Presse eingesetzt, der gewünschte Meßdruck eingestellt und die elektrischen Messungen ausgeführt.

5.2.3. Durchführung der Messungen

Die Ermittlung der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit der hergestellten Verbindungen erfolgt in allen Fällen an polykristallinen, gepreßten Proben. In Tübingen werden dazu in der jeweiligen Meßapparatur Pillen von 13 mm ⌀ und 0.6-1.2 mm Dicke hergestellt. Schlecht leitende Proben werden nach der klassischen 2-Kontakt-Methode[282] (Meßbereich ca. 10^{-13} bis 10^{-5} S cm^{-1}) bei einem Druck von $2 \cdot 10^8$ Pa (2 kbar), gut leitende Proben in der neuen 4-Kontakt-Leitfähigkeitsmeßapparatur (Meßbereich ca. 10^{-6} bis 10^{+3} S cm^{-1}) bei einem Druck von $1 \cdot 10^8$ Pa (1 kbar) gemessen. Alle Messungen erfolgen bei Raumtemperatur an der Luft.

Die Berechnung der spezifischen elektrischen Raumtemperaturleitfähigkeit aus den Meßdaten des 2-Kontakt-Experiments erfolgt nach:

$$\sigma = \frac{d \times I}{F \times U} \qquad [S\ cm^{-1}]$$

(U = angelegte Spannung, I = gemessener Strom, d = Dicke des Preßlings, F = Fläche des Preßlings).

Im 4-Kontakt-Experiment (Meßprinzip nach VAN DER PAUW) muß zusätzlich ein Korrekturfaktor ($\ln 2/\pi$) für die besondere Meßgeometrie eingeführt werden, und σ wird nach:

$$\sigma = \frac{\ln 2}{\pi} \times \frac{I}{d \times U} \qquad [S\ cm^{-1}]$$

(I = angelegter Strom, U = gemessener Spannungsabfall (vgl. Abb. 86), d = Dicke der Probe) ermittelt.

In Evanston[246] wurden temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen nach einer linearen 4-Kontakt-Methode drucklos ausgeführt, wozu die Pulver in Quader von 6 x 1 x 1 mm^3 vorgepreßt werden müssen. Der gesamte Meßvorgang läuft rechnergesteuert ab; die scheinbaren Aktivierungsenergien werden durch Computerauswertung[285] der Meßdaten nach:

$$\sigma_T = \sigma_O \cdot e^{-\frac{E_a}{kT}}$$

(σ_T = Leitfähigkeit der Probe bei der Temperatur T,
σ_O = extrapolierte Leitfähigkeit für $T \longrightarrow \infty$,
k = Boltzmann-Konstante) erhalten.

In allen Experimenten wird das OHMsche Verhalten der Proben durch die Aufnahme von Strom-Spannungskurven überprüft, die stets linear waren.

5.2.4. Meßergebnisse der undotierten Proben und Diskussion

Tab. 27: Spezifische elektrische Gleichstromdunkelleitfähigkeit der in dieser Arbeit hergestellten undotierten Verbindungen.

Verbindung	σ_{RT} [S cm^{-1}] [a]	
α-PcFe	$1 \cdot 10^{-9}$	b)
β-PcFe	$4 \cdot 10^{-11}$	b)
9a1 $[PcFe(pyz)]_n$	$2 \cdot 10^{-6}$	c)
9a2 $[PcFe(pyz) \cdot 0.5\ C_6H_6]_n$	$5 \cdot 10^{-6}$	c)
9a3 $[PcFe(pyz)]_n$	$7 \cdot 10^{-6}$	c)
9a4 $[PcFe(pyz)]_n$	$6 \cdot 10^{-6}$	c)
9a5 $[PcFe(pyz) \cdot 0.3\ C_6H_5Cl]_n$	$2 \cdot 10^{-5}$	c)
9a6 $[PcFe(pyz)]_n$	$1 \cdot 10^{-5}$	c)
9a7 $[PcFe(pyz)]_n$	$2 \cdot 10^{-6}$	c)
9b $[PcFe(dib)]_n$	$2 \cdot 10^{-5}$	c)
9c $[PcFe(bpy)]_n$	$2 \cdot 10^{-8}$	b)
9d $[PcFe(dabco) \cdot 1.4\ CHCl_3]_n$	$1 \cdot 10^{-9}$	b)
10a $PcFe(pyz)_2$	$2 \cdot 10^{-12}$	b)
10c $PcFe(bpy)_2$	$5 \cdot 10^{-13}$	b)
10d $PcFe(dabco)_2$	$1 \cdot 10^{-10}$	b)
10e $PcFe(py)_2$	$7 \cdot 10^{-12}$	b)
10g $PcFe(pip)_2$	$7 \cdot 10^{-11}$	b)

Fortsetzung Tab. 27:

Verbindung		σ_{RT} [S cm^{-1}] a)	
10h	$PcFe(bzNC)_2$	$2 \cdot 10^{-12}$	b)
10i	$PcFe(paz)_2$	$6 \cdot 10^{-11}$	b)
10k	$PcFe(mepyz)_2$	$1 \cdot 10^{-10}$	b)
10l	$PcFe(me_2pyz)_2$	$8 \cdot 10^{-11}$	b)
10m	$PcFe(etpyz)_2$	$< 5 \cdot 10^{-13}$	b)
10n	$PcFe(Clpyz)_2$	$1 \cdot 10^{-10}$	b)
22	$[HPcFeCN]_n$	$8 \cdot 10^{-4}$	c)
23	$[PcFeCN]_n$	$6 \cdot 10^{-3}$	c)
33	Me_8PcFe	$2 \cdot 10^{-9}$	b)
34	$(MeO)_8PcFe$	$3 \cdot 10^{-8}$	b)
35	$Cl_{16}PcFe$	$9 \cdot 10^{-8}$	b)
36a	$Me_8PcFe(pyz)_2$	$3 \cdot 10^{-9}$	b)
37a	$(MeO)_8PcFe(pyz)_2$	$1 \cdot 10^{-8}$	b)
38a	$Cl_{16}PcFe(pyz)_2$	$2 \cdot 10^{-12}$	b)
39a	$[Me_8PcFe(pyz)]_n$	$9 \cdot 10^{-6}$	c)
39b	$[Me_8PcFe(dib)]_n$	$2 \cdot 10^{-5}$	c)
40a	$[(MeO)_8PcFe(pyz)]_n$	$5 \cdot 10^{-6}$	c)
40b	$[(MeO)_8PcFe(dib)]_n$	$6 \cdot 10^{-6}$	c)
41a	$[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$	$3 \cdot 10^{-11}$	b)
41b	$[Cl_{16}PcFe(dib)]_n$	$3 \cdot 10^{-11}$	b)
44	$[PcFe(tz)]_n$	$4 \cdot 10^{-2}$	c)

a) Die Messungen wurden an gepreßten Pulvern unter Druck ausgeführt.

b) 2-Kontakt-Methode, $2 \cdot 10^8$ Pa.

c) 4-Kontakt-Methode, $1 \cdot 10^8$ Pa.

In Tabelle 27 sind die bei Raumtemperatur gemessenen Leitfähigkeiten der in dieser Arbeit hergestellten undotierten Verbindungen zusammengestellt. Für β-PcFe ist in der Literatur ein Leitfähigkeitswert von $2.5 \cdot 10^{-10}$ S cm^{-1}, gemessen am Einkristall, publiziert[286]. PcFe in der α-Modifikation hat mit $1 \cdot 10^{-9}$ S cm^{-1} eine bessere Leitfähigkeit als β-PcFe, und auch die substituierten Phthalocyanine 33-35, die in einer "α-artigen" Stapelung vorliegen sollen[137], liegen im Bereich 10^{-7} bis 10^{-9} S cm^{-1} (vgl. Kap. 1.4.).

Polymerisation von R_mPcFe 11, 33 und 34 mit konjugationsfähigen Brückenliganden zu 9, 22, 23, 39, 40 und 44 bringt in allen Fällen eine Erhöhung der Leitfähigkeiten gegenüber den entsprechenden Monomeren 10, 36 und 37 bzw. gegenüber 11, 33 und 34 mit sich. So besitzen z.B. 9a und 9b eine bis zu 10^7fach höhere Leitfähigkeit als 10a und 10h, und bei 10c/9c ist die Leitfähigkeit um den Faktor 10^5 erhöht. Cyanid als Brückenligand L im axial polymerisierten PcFe läßt die Leitfähigkeit auf $8 \cdot 10^{-4}$ S cm^{-1} im Falle des zweiwertigen Eisens (22) und auf $6 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1} im Falle des dreiwertigen Eisens (23) ansteigen. Der höchste Leitfähigkeitswert für nicht Iod-dotiertes polymeres $[PcFeL]_n$ wird mit $4 \cdot 10^{-2}$ S cm^{-1} an 44 gemessen, in dem s-Tetrazin als konjugationsfähiger Brückenligand zum Einsatz kommt.

Der Brückenligand dabco in 9d enthält kein π-Elektronensystem; die Leitfähigkeit zwischen dem Monomer 10d und dem Polymer 9d unterscheidet sich nur um den Faktor 10. In diesem Fall führt die Polymerisation nicht zu einer signifikanten Erhöhung der Leitfähigkeit.

Die meisten Leitfähigkeitswerte in der vorliegenden Arbeit sind an Verbindungen mit Pyrazin als konjugationsfähigem Brückenliganden gemessen worden, weshalb diese Verbindungen für die Diskussion der Leitfähigkeiten von zentraler Bedeutung sind. Anhand der Polymere 9a1-9a7 kann der Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Leitfähigkeit überprüft werden. Trotz der sehr unterschiedlichen Darstellungsbedingungen in verschiedenen Lösungsmitteln (Tab. 7), die zu Polymeren unterschiedlicher Kristallinität (Tab. 12) und teilweise zu lösungsmittelhaltigen Polymeren (9a2, 9a5) führen, bleiben die gemessenen Leitfähigkeiten von 9a1-9a7 innerhalb einer Größenordnung (Tab. 27). Vergleicht man die Leitfähigkeit der Pyrazin-Polymere 9a, 39a, 40a und 41a, so liegen die der ersten drei Verbindungen im Bereich um 10^{-5} S cm^{-1}, während $[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$ (41a) mit $\sigma = 3 \cdot 10^{-11}$ S cm^{-1} deutlich abfällt. Vom Monomer 38a unterscheidet sich das Polymer 41a in der Leitfähigkeit nur um den Faktor 10; die Polymerisation zu 41a bringt also keine signifikante Erhöhung der Leitfähigkeit mit sich.

Diese gemessenen Leitfähigkeiten geben den Hinweis, daß der Makrocyclus, bzw. die Substitution des Makrocyclus' einen deutlichen Einfluß auf die Leitfähigkeit ausübt. Theoretische Aussagen zu diesem Problem sind nicht möglich, da EHMO-Berechnungen mit peripher substituierten Phthalocyaninen wegen der großen Zahl zusätzlicher Orbitale mit dem vorhandenen Rechenprogramm, bzw. der Kapazität des Computers, nicht bewältigt werden können[287]. Aber auch experimentelle Leitfähigkeitsdaten von polymeren Pyrazin-Verbindungen, die für einen direkten Vergleich mit 9a, 39a, 40a und 41a geeignet wären, sind in der Literatur nur vereinzelt zu

finden. Um Vergleichswerte von polymeren Eisen-Pyrazin-Verbindungen, in denen das Eisen nicht von einem makrocyclischen System umgeben ist, zu erhalten, wurde nach Literaturvorschrift[232] $[Fe(pyz)_2Cl_2]_n$ und $[Fe(pyz)Cl_2]_n$ synthetisiert[288], und deren Leitfähigkeit gemessen (Tab. 28).

Tab. 28: Spezifische elektrische Raumtemperaturleitfähigkeit von Pyrazin-Verbindungen.

Verbindung	σ_{RT} [S cm^{-1}] a)		Literatur
$[Ag(pyz)NO_3]_n$	$4 \cdot 10^{-10}$		289
$[Cu(pyz)Cl]_n$	$6 \cdot 10^{-10}$		289
$ClCu(pyz)CuCl$	$6 \cdot 10^{-11}$		289
$PcCo(pyz)$	$7 \cdot 10^{-12}$	b)	117
$[PcCo(pyz)]_n$	$1 \cdot 10^{-9}$	b)	117
$[Fe(pyz)_2Cl_2]_n$	$< 5 \cdot 10^{-13}$	b)	diese Arbeit
$[Fe(pyz)Cl_2]_n$	$9 \cdot 10^{-13}$	b)	diese Arbeit
$[(dmgH)_2Fe(pyz)]_n$	$4 \cdot 10^{-9}$	b)	240a
$[(dpgH)_2Fe(pyz)]_n$	$7 \cdot 10^{-10}$	b)	240a
$[taaFe(pyz)]_n$	$1 \cdot 10^{-5}$	c)	225b
$[PcFe(pyz)]_n$ (9a)	$2 \cdot 10^{-5}$	c)	diese Arbeit
$[Me_8PcFe(pyz)]_n$ (39a)	$9 \cdot 10^{-6}$	c)	diese Arbeit
$(MeO)_8PcFe(pyz)]_n$ (40a)	$5 \cdot 10^{-6}$	c)	diese Arbeit
$[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$ (41a)	$3 \cdot 10^{-11}$	b)	diese Arbeit

a) Gemessen an gepreßten Pulvern.

b) 2-Kontakt-Methode, $2 \cdot 10^8$ Pa.

c) 4-Kontakt-Methode, $1 \cdot 10^8$ Pa.

Aus den Werten in Tab. 28 folgt, daß eine polymere Struktur mit Pyrazin als Brückenliganden kein ausreichendes Kriterium für die Erzielung von Leitfähigkeit ist. So zeigen polymere Metall-Pyrazin-Komplexe, in denen das Metallion nicht von einem makrocyclischen System umgeben ist, nur Leitfähigkeiten zwischen $<5\cdot10^{-13}$ S cm^{-1} und $4\cdot10^{-10}$ S cm^{-1}. $[Fe(pyz)_2Cl_2]_n$ und $[Fe(pyz)Cl_2]_n$ liegen mit den gemessenen Leitfähigkeiten im Bereich der am schlechtesten leitenden Monomere $PcFe(bpy)_2$ (10c) und $PcFe(etpyz)_2$ (10m) (Tab. 27). Mit $(dmgH)_2^{2-}$ oder $(dpgH)_2^{2-}$, die das Eisen(II) quadratisch-planar umgeben[240a], steigt die Leitfähigkeit auf ca. 10^{-9} S cm^{-1} an. Pc^{2-} und taa^{2-} als Makrocyclen in $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) bzw. $[taaFe(pyz)]_n$[225b] erhöhen die Leitfähigkeit um weitere 4 Größenordnungen auf ca. 10^{-5} S cm^{-1}.

Wird Fe^{2+} in 9a durch Co^{2+} ersetzt, so fällt die Leitfähigkeit wieder um den Faktor 10000 ab. Eine ähnlich starke Verminderung der Leitfähigkeit stellt man auch beim Austausch von Fe^{2+} gegen Co^{2+} in $[(dmgH)_2M(pyz)]_n$ fest. Die Leitfähigkeit von $[(dmgH)_2Co(pyz)]_n$ ist nicht mehr meßbar[240a].

Eine periphere Substitution des Pc-Makrocyclus in 9a mit 8 Methyl- bzw. 8 Methoxygruppen (39a bzw. 40a) läßt die Leitfähigkeit unbeeinflußt, während sich der perchlorierte Makrocyclus in 41a hingegen denkbar ungünstig auf die Leitfähigkeit auswirkt. Das Fazit dieser Betrachtungen ist, daß sowohl die Variation des Makrocyclus' als auch - wie erwartet - des Zentralmetalls einen deutlichen Einfluß auf die Leitfähigkeit von Pyrazin-Polymeren haben.

Nach der Modellvorstellung sollte in den elektrisch leitfähigen Polymeren der Elektronentransport bevorzugt entlang der eindimensionalen Kettenstruktur erfolgen. Ob der Elektronenfluß wirklich parallel zur Polymerachse verläuft, ließe sich exakt nur durch Leitfähigkeitsmessungen am Einkristall bestimmen, aber nicht an pulverförmigen Proben. Neben einer Leitfähigkeit über die Brückenliganden wird z.B. für dotiertes $[PcSiO]_n$ und $[PcGeO]_n$ die Möglichkeit eines Elektronentransports über die π-Elektronenwolken der parallel stehenden Pc-Makrocyclen in der Kette diskutiert[69,96].

Gegen einen solchen Leitfähigkeitsmechanismus über eine π-π-Wechselwirkung benachbarter Pc-Ringe in den Pyrazin-verbrückten Eisenphthalocyaninen sprechen jedoch folgende Gründe:

Der Abstand der parallel angeordneten Pc-Ringe (≙ M-L-M-Abstand; vgl. Abb. 11, Tab. 29) ist mit ca. 680 pm viel zu groß, als daß eine π-π-Wechselwirkung zwischen den Pc-Makrocyclen in der Kette stattfinden könnte. Und selbst bei den Isocyanid-verbrückten Systemen 9b, 39b und 40b, in denen der M-L-M-Abstand auf ~1190 pm vergrößert ist, bleibt die Leitfähigkeit mit $\sim 10^{-5}$ S cm^{-1} konstant. Eine Abstandsabhängigkeit (M-L-M) der Leitfähigkeit ist bei den in Tabelle 29 aufgeführten Verbindungen nicht ersichtlich (vgl. Lit.[292]). Allerdings fällt bei dem M-L-M-Abstand in 9a auf, daß dieser mit 680 pm genau der Dicke von zwei Pc-Ringen entspricht (Dicke des Pc-Rings: 340 pm[153]; vgl. dazu auch Dicke des Benzolrings: 340 pm[293]). Unter der Annahme, daß die Polymerketten in 9a in den Mikrokristalliten ebenso wie in $[(dmgH)_2M(pyz)]_n$ (M = Co^{2+}, Fe^{2+})[240,291] parallel angeordnet

Tab. 29: Experimentelle und berechnete Pc-Pc-Abstände (≙ M-L-M) in der Polymerkette von $[PcML]_n$-Verbindungen.

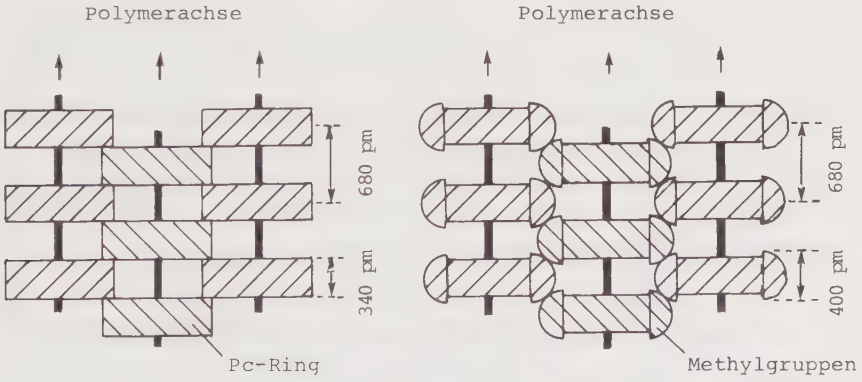
Verbindung	M-L-M-Abstand [pm] experimentell	M-L-M-Abstand [pm] berechnet[a]	σ_{RT} [S cm^{-1}]	Literatur
$[PcSiO]_n$	333[b]	332	$3 \cdot 10^{-8}$	69,109
$[PcSi-C\equiv C-]_n$		496	$3 \cdot 10^{-11}$	124
$[PcGe-C\equiv C-]_n$		508	$\sim 10^{-11}$	124
$[PcSi-C\equiv C-C\equiv C-]_n$		772	$2 \cdot 10^{-11}$	124
$[PcSi-C\equiv C-C_6H_4-C\equiv C-]_n$		1205	$1 \cdot 10^{-11}$	124
$[PcSi-O-C_6H_4-O-]_n$		916	$1 \cdot 10^{-12}$	290
$[PcFe(pyz)]_n$ (9a)		680	$2 \cdot 10^{-5}$	diese Arbeit
$[PcFe(dib)]_n$ (9b)		1190	$2 \cdot 10^{-5}$	diese Arbeit
zum Vergleich:				
$[(dmgH)_2Fe(pyz)]_n$	680[b]	680	$4 \cdot 10^{-9}$	240,291
$[(dmgH)_2Co(pyz)]_n$	728[c]			240
$[(dmgH)_2Co(bpy)]_n$	1169[c]			292

a) Für die Berechnung der M-L-M-Abstände wurden tabellierte Kovalenzradien der Atome verwendet[293], sowie desweiteren folgende Abstände: d(Ge-C≡) = 194 pm[124]; $d(Fe-N_{pyz})$ = 200 pm[182,291]; d(pyz) = 280 pm[294]; $d(Fe-C_{dib})$ ~190 pm, vgl. Lit.[295].

b) Pulverdaten.

c) Einkristalldaten.

sind, könnte es zu einer Verzahnung der Ketten in der in Abbildung 88a gezeigten Art kommen. Wegen dem Platzbedarf des Brückenliganden Pyrazin kann die Verzahnung allerdings nicht ausgeprägter erfolgen, als in Abb. 88a schematisch dargestellt ist. Die Pc-Makrocyclen benachbarter Ketten stoßen durch die angenommene Verzahnung exakt mit den Kontaktabständen (nichtbindende VAN DER WAALS-Abstände), die auch in β-PcCu gefunden werden[153], aneinander. Dieser vergleichsweise große Abstand von 340 pm zwischen den Atomen der verzahnten Pc-Ringe macht eine π-π-Wechselwirkung zwischen den Makrocyclen benachbarter Polymerketten (Abb. 88a) unwahrscheinlich. Diese Wechselwirkung könnte zudem nur stattfinden, wenn bei den (geringfügig) verzahnten Pc-Ringen überhaupt Orbitale geeigneter Symmetrie und Energie für eine Überlappung zur Verfügung stünden, über die der Elektronentransport stattfinden könnte.



$[PcFe(pyz)]_n$ (9a) $[Me_8PcFe(pyz)]_n$ (39a)

Abb. 88: Schematische Anordnungsmöglichkeit von parallelliegenden Polymerketten von 9a und 39a unter Berücksichtigung von VAN DER WAALS-Radien[293].

Vollends auszuschließen ist dieser Weg für den Elektronenfluß in den leitenden Verbindungen, wenn man $[Me_8PcFe(pyz)]_n$ in dieser Hinsicht betrachtet. Durch den Platzbedarf der peripheren Methylgruppen in 39a (VAN DER WAALS-Radius einer Methylgruppe: 200 pm[293]) können parallel angeordnete, benachbarte Ketten nicht mehr ineinander verzahnen, ohne daß es zu Atomabständen kommt, die deutlich kürzer sind als die VAN DER WAALS-Abstände (sterische Hinderung), oder ohne daß der M-L-M-Abstand zur Aufhebung dieser sterischen Hinderung von 680 pm auf ca. 740 pm verlängert werden müßte. Diese Verlängerung des M-L-M-Abstandes würde eine Vergrößerung des Fe-N_{pyz}-Abstandes auf ~230 pm bedeuten. Betrachtet man die hohe thermische Stabilität der Fe-N_{pyz}-Bindung in 39a (Tab. 23), so kann in 39a eine solch lange (und damit schwache) Fe-N_{pyz}-Bindung nicht vorliegen (vgl. Lit.[182,240,291]). Ähnliche Überlegungen sind auch bei $[(MeO)_8PcFe(pyz)]_n$ (40a) möglich.

Aus den dargelegten Gründen ist eine Verzahnung der Polymerketten in 39a und 40a unwahrscheinlich. Da die gemessenen Leitfähigkeiten von 39a und 40a jedoch in der gleichen Größenordnung wie die von 9a liegen, ist damit auch ein Elektronentransport über die π-Elektronenwolken von Pc-Makrocyclen benachbarter, ineinander verzahnter Polymerketten (Abb. 88a) auszuschließen.

Bei den Cyanid-Polymeren 22 und 23 wird der Fe-L-Fe-Abstand auf ca. 500-530 pm abgeschätzt (vgl. Lit.[293,295]). Dieser Abstand zwischen den koplanaren Pc-Ringen in der Polymerkette ist zu kurz, als daß eine Verzahnung benachbarter Polymerketten eintreten könnte (vgl. Abb. 88a). Gleichzeitig ist dieser Abstand aber zu

groß, um ernsthaft eine π(Pc)-π(Pc)-Wechselwirkung innerhalb der Polymerkette zu diskutieren. Mit $\sigma_{RT} = 6 \cdot 10^{-3}$ S cm^{-1} ist die Leitfähigkeit von 23 deutlich höher als die von Pyrazin- oder Isocyanid-verbrückten Polymeren. Während in 9a die Leitfähigkeit absinkt, wenn als Metall statt Eisen Cobalt eingebaut wird, steigt die Leitfähigkeit von 23 noch etwas an, wenn Fe^{3+} durch Co^{3+} ersetzt wird. $[PcCoCN]_n$ hat bei Raumtemperatur eine Leitfähigkeit von $2 \cdot 10^{-2}$ S cm^{-1} [268]. Die Leitfähigkeit von $[(dmgH)_2CoCN]_n$ liegt mit $\sigma_{RT} = 9.6 \cdot 10^{-10}$ S cm^{-1} dagegen deutlich niedriger[269].

Tab. 30: Aktivierungsenergien E_a einiger polymerer Verbindungen.

Verbindung		E_a [eV]	Temperaturbereich [K]
9a2	$[PcFe(pyz) \cdot 0.5\ C_6H_6]_n$	0.40	208-340
9a3	$[PcFe(pyz)]_n$	0.46	230-340
9a5	$[PcFe(pyz) \cdot 0.3\ C_6H_5Cl]_n$	0.41	204-340
9b	$[PcFe(dib)]_n$	0.24	170-300
22	$[HPcFeCN]_n$	0.10	94-300
23	$[PcFeCN]_n$	0.10	94-300
24	$[PcCoCN]_n$	0.10	94-300
39a	$[Me_8PcFe(pyz)]_n$	0.42	240-300
39b	$[Me_8PcFe(dib)]_n$	0.22	112-300
40a	$[(MeO)_8PcFe(pyz)]_n$	0.42	236-300
40b	$[(MeO)_8PcFe(dib)]_n$	0.26	176-300

Drucklose Messung nach der linearen 4-Kontakt-Methode an Quadern von 6 x 1 x 1 mm^3, vorgepreßt bei $8\text{-}10 \cdot 10^8$ Pa[246].

Die scheinbaren Aktivierungsenergien E_a von einigen der undotierten, polymeren Verbindungen sind in Tabelle 30 aufgeführt[246]. Die Leitfähigkeit aller vermessenen Pulverpreßlinge verläuft thermisch aktiviert (Halbleitercharakteristik). Für die Pyrazin-Polymere 9a, 39a und 40a ergibt sich - unabhängig von Lösungsmitteleinschluß oder der Substitution des Pc-Rings (vgl. a. Leitfähigkeiten in Tab. 27) - eine Aktivierungsenergie von ~0.4 eV (Abb. 89). Mit dib als Brückenligand in 9b, 39b und 40b sinkt E_a auf ~0.24 eV ab, und mit Cyanid als Brückenligand werden - unabhängig vom zentralen Metallion - für 22, 23 und 24 ca. 0.1 eV ermittelt. Abbildung 89 und 90 geben die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit graphisch wieder. Die Steigung der Kurven ist proportional zur Aktivierungsenergie E_a, da in den Diagrammen log σ = f(1000/T) aufgetragen ist (s. Kap. 5.2.3.).

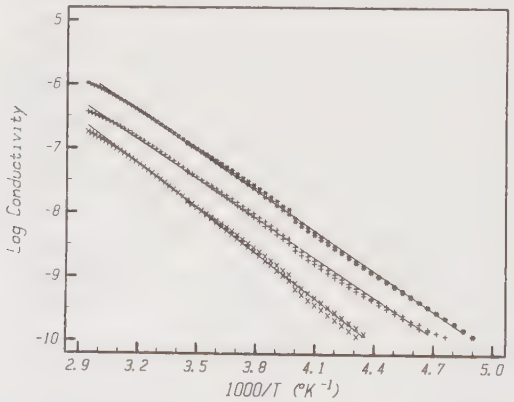


Abb. 89: Temperaturabhängige Leitfähigkeit [S cm^{-1}] von 9a2 (+), 9a3 (x) und 9a5 (*).

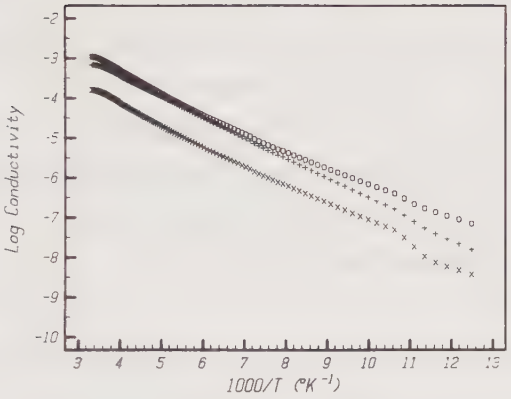


Abb. 90: Temperaturabhängige Leitfähigkeit [S cm^{-1}] von
x: $[HPcFeCN]_n$ (22); +: $[PcFeCN]_n$ (23);
o: $[PcCoCN]_n$ (24)[268].

5.2.5. Schlußbemerkungen

Die Reaktion von PcFe mit konjugationsfähigen Brückenliganden zu polymerem $[PcFeL]_n$ führt auch ohne zusätzliche Dotierung zu einer deutlichen Erhöhung der Leitfähigkeit. Die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen und die in der Literatur zugänglichen Leitfähigkeitsdaten zeigen, daß zur Erzielung von guten elektrischen Leitfähigkeiten ein "optimales" Zusammenspiel von Zentralmetallion, Makrocyclus und Brückenligand notwendig ist.

Um die Frage zu klären, ob nachweisbare Mengen an Verunreinigungen in den polymeren Verbindungen, die eventuell als "Dotierungsmittel" wirken und für die elektrische Leitfähigkeit verantwortlich sein könnten, vorhanden sind, wurden an 9a umfangreiche Unter-

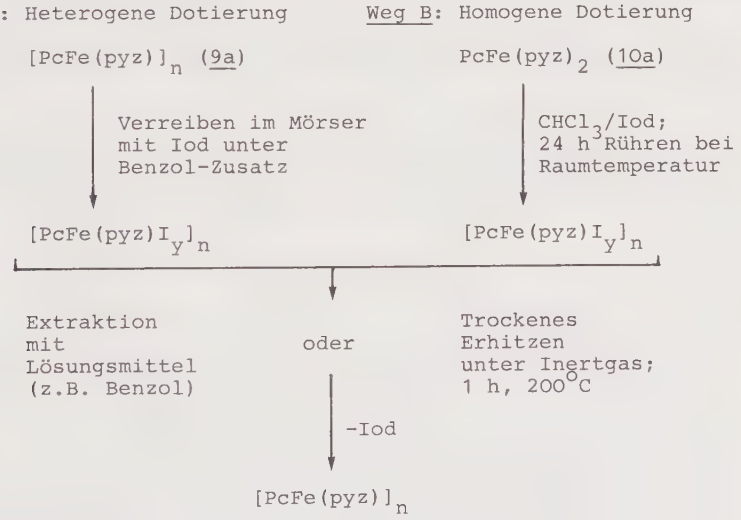
suchungen durchgeführt. Wie gezeigt werden konnte, hat eingeschlossenes Lösungsmittel in 9a keinen signifikanten Einfluß auf die Leitfähigkeit oder die Aktivierungsenergie. Aufgrund von IR- und Mößbauer-Spektroskopie, TG und Pulverbeugungsaufnahmen können PcFe, 10a und auch Fe^{3+}-Ionen in 9a als Verunreinigungen ausgeschlossen werden. Keiner dieser Stoffe konnte mit einer der genannten Methoden nachgewiesen werden.

Vergleicht man die Leitfähigkeit von $[PcFeL]_n$ 9a-c (L = pyz, dib, bpy) mit denen der entsprechenden Monomere 10 gegenüber den dabco-Verbindungen 9d/10d so fällt auf, daß nur in Polymeren mit π-Elektronen-enthaltenden Brückenliganden eine signifikante Erhöhung der Leitfähigkeit auftritt.

All dies deutet darauf hin, daß die π-Elektronen der Brückenliganden zu der Leitfähigkeit in den polymeren PcFe-Systemen beitragen, und daß die Leitfähigkeit entlang der eindimensionalen Kettenstruktur erfolgt. Die niedrigen Aktivierungsenergien von $[HPcFeCN]_n$ (22) und $[PcFeCN]_n$ (23) und die hohen elektrischen Leitfähigkeiten in diesen Verbindungen und in $[PcFe(tz)]_n$ (44) lassen eine Erklärung des Leitfähigkeitsmechanismus über eine Bandstruktur sinnvoll erscheinen. Die Leitfähigkeiten dieser nicht Iod-dotierten Verbindungen mit Raumtemperaturwerten bis zu $4 \cdot 10^{-2}$ S cm^{-1} sind vergleichbar mit $PcMI_x$ (Abb. 9) oder $[PcMOI_y]_n$ [96], in denen die hohen Leitfähigkeiten erst nach Dotierung erreicht werden.

5.3. Elektrische Leitfähigkeiten von Iod-dotiertem $[PcFe(pyz)]_n$ (9a)[246]

Die Dotierung von $[PcFe(pyz)]_n$ mit Iod liefert stabile Verbindungen der Zusammensetzung $[PcFe(pyz)I_y]_n$ (y = 0 bis~2.6). Allerdings läßt sich die Dotierung von 9a nicht mit den für $[PcMO]_n$ bzw. $[PcMF]_n$ (M = Si^{4+}, Ge^{4+}; Ga^{3+}, Al^{3+}) beschriebenen Verfahren[68,94,96,110], wie z.B. der Dotierung in der Gasphase oder in Suspension, durchführen. Für die Iod-Dotierung von 9a wurden deshalb zwei neue Verfahren erarbeitet. Aus dem synthetisierten $[PcFe(pyz)I_y]_n$ kann das Iod thermisch oder mit Lösungsmittel wieder entfernt werden, ohne das Polymer 9a zu zerstören (Schema 7).



SCHEMA 7

Bei der heterogenen Dotierung (Weg A, Schema 7) wird 9a mit einer abgewogenen Menge Iod unter Benzol-Zusatz im Mörser 10-15 min verrieben (Tab. 31). Bei der homogenen Dotierung (Weg B, Schema 7) wird von $PcFe(pyz)_2$ (10a) ausgegangen, das in Iod-haltiger $CHCl_3$-Lösung simultan polymerisiert und dotiert wird, und sehr einheitliche Verbindungen der Zusammensetzung $[PcFe(pyz)I_y]_n$ liefert (Tab. 32). Die dotierte Verbindung wird abzentrifugiert und im N_2-Strom bei Raumtemperatur getrocknet. Die nach Weg A und Weg B erhaltenen Proben sind - je nach Iodgehalt - dunkelblaue bis schwarze Pulver. Unabhängig von der Dotierungsmethode liegt der maximal erreichbare Iodgehalt in $[PcFe(pyz)I_y]_n$ bei $y \sim 2.6$ ($\hat{=}$ 34 Gew.%). Höher dotierte Proben, die z.B. nach Weg A erhalten werden können, geben bei Raumtemperatur so lange Iod ab, bis eine stabile Zusammensetzung im Bereich $y \sim 2.6$ erreicht ist.

Tab. 31: Darstellung von $[PcFe(pyz)I_y]_n$ nach Weg A

$[PcFe(pyz)]_n$ (9a)	Iod	y[a)]	σ_{RT} [S cm^{-1}][b)]
130 mg	6.4 mg	0.19	$8.7 \cdot 10^{-4}$
130 mg	12.7 mg	0.38	$2.5 \cdot 10^{-3}$
130 mg	25.4 mg	0.77	$8.3 \cdot 10^{-3}$
130 mg	101.5 mg	2.76[c)]	$2.3 \cdot 10^{-2}$

a) Elementaranalyse.

b) 4-Kontakt-Methode, Pulverpreßling[246)].

c) Diese Probe hatte bei der Herstellung einen Iodgehalt von $y = 4$ und verliert zunächst Iod. Der angegebene Analysenwert wurde nach 1 Woche stehenlassen bei Raumtemperatur ermittelt.

Tab. 32: Darstellung von $[PcFe(pyz)I_y]_n$ nach Weg B

$PcFe(pyz)_2$ (10a)	Iod	Iod-Konzentration der $CHCl_3$-Lösung	y[a]	σ_{RT} [S cm^{-1}][b]
146 mg	25.4 mg	$2 \cdot 10^{-2}$ N	0.38	$4.3 \cdot 10^{-4}$
146 mg	56.8 mg	$4.5 \cdot 10^{-2}$ N	1.49	$5.7 \cdot 10^{-3}$
146 mg	101.5 mg	$8 \cdot 10^{-2}$ N	2.54	$1.9 \cdot 10^{-1}$

a) Elementaranalyse. Iod-Abspaltung nach TG zwischen 100 und 200°C.

b) 4-Kontakt-Methode, Pulverpreßling[246].

Die nach beiden Verfahren (Weg A und B) durchgeführten Dotierungen bringen eine deutliche Erhöhung der elektrischen Pulverleitfähigkeiten (Tab. 31 und 32), wobei mit der homogenen Dotierung (Weg B, Tab. 32) die höchsten Endwerte erzielt werden. In den Abbildungen 91 und 92 sind die temperaturabhängigen Leitfähigkeiten (95-300 K) heterogen und homogen dotierter Proben dargestellt.

Aus den Diagrammen ist zu entnehmen, daß mit zunehmendem Iodgehalt in $[PcFe(pyz)I_y]_n$ die Leitfähigkeit ansteigt, und gleichzeitig die scheinbare Aktivierungsenergie ($\propto$ Steigung der Kurve) abnimmt. Ebenso wie die undotierten Verbindungen 9a (Abb. 89) zeigen die dotierten Polymere $[PcFe(pyz)I_y]_n$ eine thermisch aktivierte Leitfähigkeit. Aber auch die scheinbare Aktivierungsenergie E_a ist temperaturabhängig, wie der gekrümmte Kurvenver-

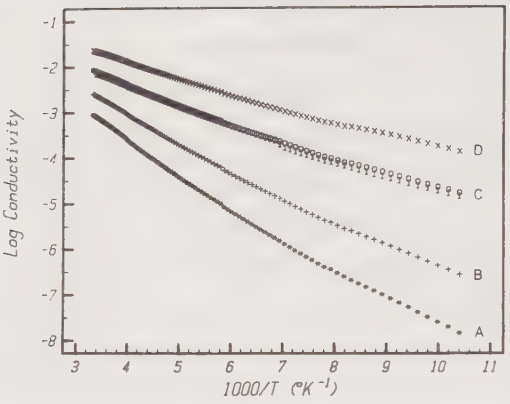


Abb. 91: Temperaturabhängige Leitfähigkeit [S cm^{-1}] von heterogen dotiertem $[PcFe(pyz)I_y]_n$ (Weg A).
A) y = 0.19; B) y = 0.38; C) y = 0.77; D) y = 2.76.

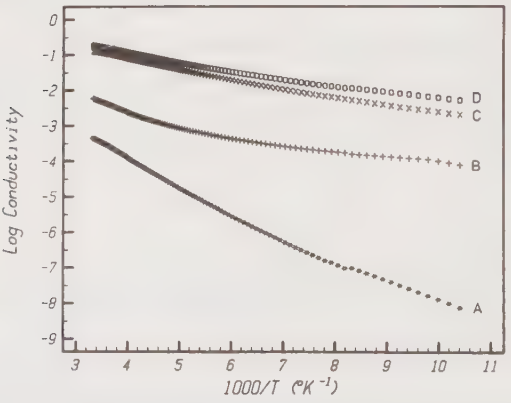


Abb. 92: Temperaturabhängige Leitfähigkeit [S cm^{-1}] von homogen dotiertem $[PcFe(pyz)I_y]_n$ (Weg B).
A) y = 0.38; B) y = 1.49; C) y = 2.1; D) y = 2.54.

lauf in den Abbildungen 91 und 92 zeigt, und es kann deshalb nicht die Aktivierungsenergie angegeben werden. Um jedoch einen Anhaltspunkt für die Größenordnung von E_a in $[PcFe(pyz)I_y]_n$ zu haben, wurde für Kurve D in Abbildung 92 die scheinbare Aktivierungsenergie zwischen 0.06 eV für hohe Temperaturen und 0.04 eV für tiefe Temperaturen ermittelt[246]. Sowohl die Leitfähigkeiten, als auch die Aktivierungsenergien von $[PcFe(pyz)I_y]_n$ liegen damit in derselben Größenordnung wie die entsprechenden Werte, die für die bisher am besten leitfähigen, axial polymerisierten Phthalocyanine $[PcMOI_y]_n$ (M = Si^{4+}, Ge^{4+}) bzw. $[PcMFI_y]_n$ (M = Ga^{3+}, Al^{3+}) gemessen wurden[96,107-112].

Aus allen diesen polymeren, Iod-dotierten Verbindungen kann das Iod durch Extraktion mit einem Lösungsmittel oder thermisch entfernt werden, und man erhält die undotierte Verbindung 9a zurück. Der Beginn der thermischen Iodabspaltung liegt für $[PcFe(pyz)I_y]_n$ (vgl. Tab. 32), $[PcSiOI_y]_n$ und $[PcAlFI_y]_n$ bei ca. 100°C[110,112].

Neben der ähnlichen thermischen Stabilität ist bei diesen dotierten polymeren Systemen eine weitere Analogie in den IR-Spektren zu finden. Die Banden der IR-Spektren (Abb. 93) von $[PcFe(pyz)I_y]_n$ werden mit zunehmendem Iodgehalt y breiter und von einer überlagerten elektronischen Absorption verdeckt, deren Maximum bei 1800-2000 cm^{-1} liegt. Genau dieselbe Beobachtung wird auch in den IR-Spektren der erwähnten anderen polymeren Phthalocyanine gemacht. Als Ursache für diese elektronische Absorption im IR-Bereich wird der beginnende Halbleiter-Leiter-Übergang in diesen Materialien genannt[108,110,112].

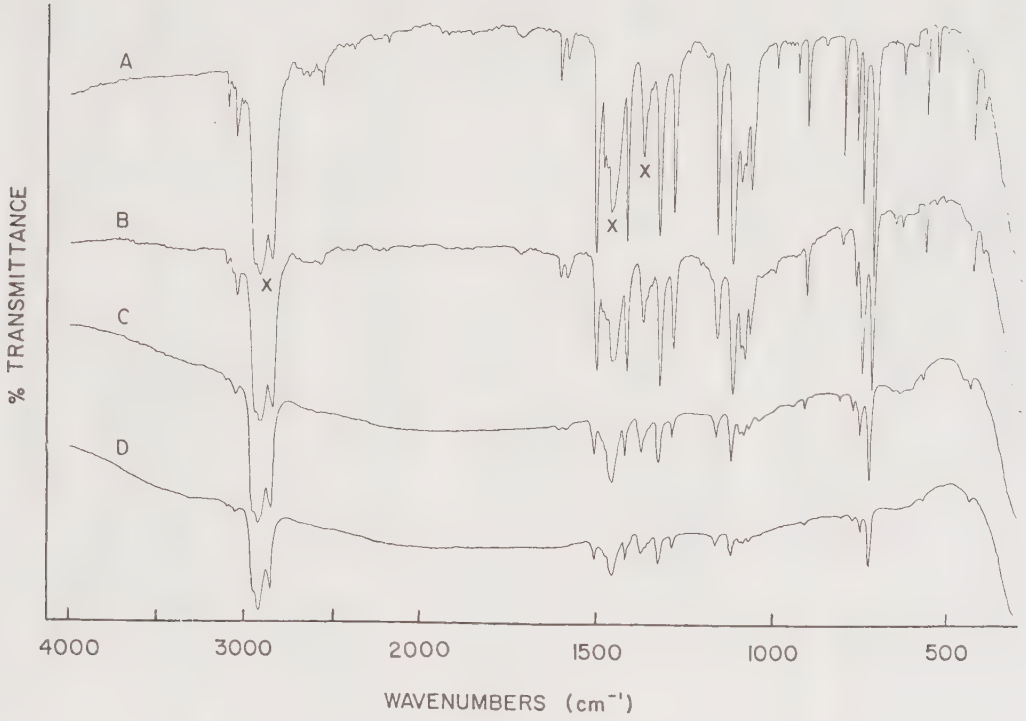


Abb. 93: IR-Spektren von $[PcFe(pyz)I_y]_n$ in Nujol (X).

A) y = 0.0; B) y = 0.38; C) y = 1.49; D) y = 2.54.

Resonanz-Raman-Untersuchungen an $[PcFe(pyz)I_y]_n$ beweisen eindeutig, daß das Iod in allen dotierten PcFe-Pyrazin-Polymeren als I_5^- [96] ($\tilde{\nu}_{max}$ ~170 cm^{-1}, Abb. 94) vorliegt. Demnach ist das Polymer partiell oxidiert worden und die Verbindungen sind wie folgt zu formulieren: $[(PcFe(pyz))^{(y/5)+}(I_5^-)_{(y/5)}]_n$.

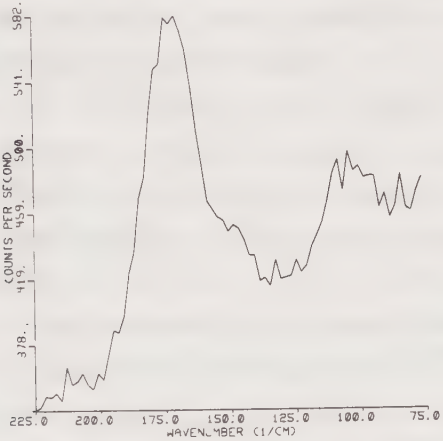


Abb. 94: Resonanz-Raman-Spektrum von $[PcFe(pyz)I_{2.54}]_n$, aufgenommen bei einer Anregungswellenlänge von 514.5 nm.

Daß die polymere Struktur in diesen Iod-dotierten Verbindungen erhalten bleibt, zeigen neben TG-Messungen auch die bei Raumtemperatur aufgenommenen ^{57}Eisen-Mößbauer-Spektren von $[PcFe(pyz)I_y]_n$. Wie im undotierten Polymer $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) tritt z.B. im Spektrum von $[PcFe(pyz)I_{2.76}]_n$ ein asymmetrisches Dublett auf, dessen Werte (δ_{NPS} = 0.498 mm/s; QS = 2.034 mm/s) fast identisch sind mit denen von 9a (vgl. Tab. 11 und Kap. 4.1.4.5.). Auch in dotiertem $[PcFe(pyz)I_y]_n$ ist nach den Möß-

bauer-Spektren nur eine Sorte von Eisenionen vorhanden; Fe^{3+}-Ionen können nicht nachgewiesen werden. Anhand der Mößbauer-Daten kann ferner ausgeschlossen werden, daß $[PcFe(pyz)I_y]_n$ mit elektrisch leitfähigem $PcFeI_y$ verunreinigt ist, da für $PcFeI_y$ QS-Werte zwischen 3.1 und 3.6 mm/s bzw. 1.0 und 1.5 mm/s, und δ_{Fe}-Werte zwischen 0.1 und 0.3 mm/s gemessen wurden[68b].
Auch Pulverbeugungsaufnahmen stehen im Einklang mit diesem Ergebnis: $[PcFe(pyz)I_y]_n$ ist röntgenamorph, während $PcFeI_y$ ein ausgeprägtes Pulverbeugungsdiagramm liefert[68b].

Nach den durchgeführten Untersuchungen an $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) und $[PcFe(pyz)I_y]_n$ ergibt sich, daß 9a durch Dotierung mit Iod unter Bildung von I_5^- partiell oxidiert und die Leitfähigkeit durch die Erzeugung zusätzlicher Ladungsträger nochmals um den Faktor 10^4 erhöht wird[296]. Verglichen mit dem Pyrazin-Monomer 10a liegt die Leitfähigkeit von $[PcFe(pyz)I_{2.54}]_n$ mit $\sigma_{RT} = 0.19$ S cm^{-1} sogar um den Faktor 10^{11} höher.

Die dotierten Verbindungen sind an der Luft stabil. Auch nach zweimonatiger Lagerung verändern sich die Leitfähigkeitswerte von $[PcFe(pyz)I_y]_n$ nicht. Stabilität, elektrische Leitfähigkeit und die temperaturabhängige Leitfähigkeit des axial polymerisierten, dotierten $[PcFe(pyz)I_y]_n$ sind mit den für $[PcMOI_y]_n$ und $[PcMFI_y]_n$ publizierten Daten[96,110] vergleichbar.

6. Zusammenfassung

Ziel der vorliegenden Arbeit waren Synthese und Charakterisierung von eindimensional über lineare, zweizähnige Liganden polymerisierte Phthalocyaninatoeisen-Derivate, sowie die Untersuchung der elektrischen Leitfähigkeit dieser Polymere.

Phthalocyaninatoeisen(II), PcFe, reagiert mit L = Pyrazin (pyz), 1,4-Diisocyanobenzol (dib), 4,4'-Bipyridin (bpy) oder s-Tetrazin (tz) zu den Polymeren $[PcFeL]_n$ 9a-c und 44, wodurch erstmals axial polymerisierte Phthalocyaninatoeisenkomplexe mit konjugationsfähigen Brückenliganden erhalten wurden. Als polymere Vergleichsverbindung, in der der Brückenligand kein π-Elektronensystem enthält, wurde $[PcFe(dabco)]_n$ (9d) synthetisiert. Koordinationspolymere vom Typ $[PcFeL]_n$ mit substituierten Pyrazinen als Brückenligand L (L = mepyz, me_2pyz, etpyz, Clpyz) darzustellen, ist aus sterischen Gründen nicht möglich, da Substituenten in o-Stellung zum Stickstoff diese Koordinationsstelle blockieren. Diese Aminliganden können nur einzähnig koordinieren und es entstehen die monomeren $PcFeL_2$-Addukte 10k-n. Sind beide Stickstoffatome sterisch gehindert wie z.B. in 2,5-Dimethyl- oder Tetramethylpyrazin, so erfolgt keine Umsetzung mit PcFe.

Zu den Polymeren $[PcFe(pyz)]_n$ (9a), $[PcFe(bpy)]_n$ (9c) und $[PcFe(dabco)]_n$ (9d) konnten die entsprechenden Monomere $PcFe(pyz)_2$ (10a), $PcFe(bpy)_2$ (10c) und $PcFe(dabco)_2$ (10d) dargestellt werden; Umsetzungsversuche mit dib lieferten dagegen kein $PcFe(dib)_2$ (10b), sondern stets das Polymer 9b.

Zur Charakterisierung der Verbindungen und zur sicheren Unterscheidung zwischen den Monomeren $PcFeL_2$ und den Polymeren $[PcFeL]_n$ wurden physikalische und physikalisch-chemische Untersuchungsmethoden wie IR-, FIR-, UV/VIS-, $^1H/^{13}C$-NMR- und Mößbauer-Spektroskopie, Thermogravimetrie und Differenzthermoanalyse, sowie Röntgenbeugung an Pulvern angewandt. Während mit den TG/DTG/DTA-Messungen die Stöchiometrie und die thermische Beständigkeit von $[PcFeL]_n$ 9 und $PcFeL_2$ 10 analysiert werden kann, wurde der Nachweis der polymeren Struktur von 9 durch IR-, UV/VIS- und Mößbauer-spektroskopische Untersuchungen erbracht. Durch Vergleich der IR-Spektren von $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) und $PcFe(pyz)_2$ (10a) kann für 9a der Polymerisationsgrad mit $n > 20$ angegeben werden.

Orientierende Oxidationsversuche an PcFe(II) oder PcFe(II)-Verbindungen mit Luftsauerstoff lieferten $(PcFe)_2O$ (12) oder $[PcFeO]_n$ (19); mit Schwefel kann $(PcFe)_2S$ (20) synthetisiert werden. Diese Verbindungen können ebenso wie PcFe(III)Cl (18) mit einem Überschuß von Pyridin zu $PcFe(py)_2$ (10e), das Fe^{2+} enthält, reduziert werden. Nach diesen Ergebnissen scheint die Darstellung von $[PcFeL]_n$-Polymeren (L = organische Base) mit Fe^{3+} statt Fe^{2+} als Zentralmetallion wenig aussichtsreich. Mit Cyanid als Brückenligand können dagegen sowohl Polymere mit Fe^{2+}, $[HPcFeCN]_n$ (22), als auch mit Fe^{3+}, $[PcFeCN]_n$ (23), synthetisiert werden.

Um den Einfluß von peripheren Substituenten R am Pc-Ring auf die Eigenschaften der Polymere $[R_mPcFeL]_n$ (L = pyz, dib) untersuchen zu können, wurden die octamethyl-, octamethoxy- und hexadecachlor-

substituierten PcFe-Derivate 33-35 synthetisiert und zu den Monomeren R_mPcFeL_2 (L = py, pyz) 36-38 bzw. zu den Polymeren $[R_mPcFeL]_n$ (L = pyz, dib) 39-41 umgesetzt. Die entstandenen Verbindungen wurden schwerpunktmäßig IR-spektroskopisch und mit thermischen Methoden (TG/DTA) analysiert. Bei den Addukten $R_mPcFe(py)_2$ 36e-38e vermindern elektronenschiebende Substituenten (R = CH_3; OCH_3) die thermische Stabilität der Fe-N(py)-Bindung gegenüber der in $PcFe(py)_2$ (10e), während diese Bindung in $Cl_{16}PcFe(py)_2$ (38e) deutlich stabiler ist. In den Polymeren $[R_mPcFe(pyz)]_n$ 39a-41a ist der elektronische Einfluß auf die Fe-N(pyz)-Bindung nicht zu erkennen; 39a-41a weisen dieselbe thermische Beständigkeit auf. Ebenso wie bei $PcFe(pyz)_2$ (10a) und $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) ist jedoch die thermische Stabilität der Polymere 39a-41a deutlich höher als die der Monomere $R_mPcFe(pyz)_2$ 36a-38a. In den dib-verbrückten Polymeren $[R_mPcFe(dib)]_n$ 39b-41b wurde anhand der N≡C-Valenzschwingungsfrequenz der Substituenteneffekt auf das σ/π-Bindungsverhalten der Fe-CN(dib)-Bindung IR-spektroskopisch untersucht.

Die elektrischen Leitfähigkeiten der monomeren $PcFeL_2$-Addukte 10 liegen im Bereich von $< 5 \cdot 10^{-13}$ bis 10^{-10} S cm^{-1}. Durch Polymerisation über konjugationsfähige Brückenliganden L (L = pyz, dib, bpy, tz) zu $[PcFeL]_n$ 9 bzw. 44 nimmt die elektrische Leitfähigkeit bis auf $4 \cdot 10^{-2}$ S cm^{-1} zu. Für $[HPcFeCN]_n$ (22) und [PcFeCN] (23) werden Raumtemperaturleitfähigkeiten um 10^{-3} S cm^{-1} und Aktivierungsenergien um 0.1 eV gemessen.

Die octamethyl- und octamethoxysubstituierten PcFe-Verbindungen $[R_mPcFeL]_n$ (L = pyz, dib) 39 und 40 zeigen bezüglich Leitfähig-

keit und Aktivierungsenergie keine Abhängigkeit von den Substituenten R. Die elektrischen Leitfähigkeiten von 39 und 40 liegen wie die von $[PcFe(pyz)]_n$ (9a) und $[PcFe(dib)]_n$ (9b) um 10^{-5} S cm^{-1}; als Aktivierungsenergien werden für die pyz-Polymere 9a, 39a und 40a ca. 0.4 eV, für die dib-Polymere 9b, 39b und 40b ca. 0.25 eV ermittelt. Die entsprechenden Polymere $[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$ (41a) und $[Cl_{16}PcFe(dib)]_n$ (41b) weisen keine Leitfähigkeit auf.

Die Dotierung von Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II) (9a) mit Iod ergibt stabile Verbindungen der Zusammensetzung $[PcFe(pyz)I_y]_n$ (y = 0 bis ca. 2.6). Unabhängig von der Dotierungsmethode (homogen oder heterogen) wird durch den Iodzusatz eine weitere Steigerung der Leitfähigkeit von 9a auf bis zu 0.2 S cm^{-1} und ein Absenken der Aktivierungsenergie auf ca. 0.04 eV erreicht. Nach Resonanz-Raman-Untersuchungen liegt das Iod in $[PcFe(pyz)I_y]_n$ als I_5^- vor, und die partiell oxidierten Verbindungen sind deshalb genauer als $[(PcFe(pyz))^{(y/5)+}(I_5^-)_{(y/5)}]_n$ zu formulieren.

7. Experimenteller Teil

7.1. Vorbemerkungen

Spektroskopische Daten der synthetisierten Verbindungen werden nur aufgeführt, sofern sie nicht aus Tabellen oder Abbildungen in den Kapiteln 4 und 5 zu entnehmen sind.
Alle Schmelz- und Siedepunkte sind unkorrigiert.
Zur Analyse wurden folgende Geräte verwendet:

IR-Spektroskopie

Pye Unicam SP 1000; Perkin-Elmer 281B und 599B; Bruker IFS 114c
Die Spektren wurden als Film oder Nujol-Verreibung zwischen NaCl-Platten oder als KBr-Preßlinge aufgenommen.

FIR-Spektroskopie

Bruker IFS 114c
Die Spektren wurden als Polyethylen-Preßlinge (PE) aufgenommen.

UV/VIS-Spektroskopie

Beckman Acta M-VII
Lösungsmittel: siehe Text
Für die Festkörperreflexionsspektren wurde $BaSO_4$ als Weißstandard verwendet.

Massenspektroskopie

Varian MAT 711

^{1}H- und ^{13}C-NMR-Spektroskopie

Varian EM 360 (60 MHz), Bruker WH 90 (90 MHz), Bruker WM 400 (^{1}H: 400 MHz; ^{13}C: 100 MHz)

Lösungsmittel: CCl_4, $CDCl_3$

Innerer Standard: TMS oder $CDCl_3$

Gaschromatographie

Perkin-Elmer F6 mit WLD; Hewlett-Packard 5722 mit WLD

Verwendet wurden gepackte Stahlsäulen (2 m lang; Kieselgel 60-80 mesh bzw. Molsieb 5 Å), Trägergas Helium.

TG/DTG/DTA

Netzsch Simultan-Thermoanalysegerät STA 429

Trägergas: Stickstoff

DTA-Standard: Al_2O_3

EGA/DTA

Netzsch Temperatursteuergerät 406 mit EGA-Gasdetektion, Gerätetyp 6.840.0

Trägergase: Helium, Wasserstoff oder Stickstoff

Magnetmessung

Die Messungen wurden auf einer registrierenden Waage[297)] nach der GOUY-Methode durchgeführt.

C,H,N-Analyse

Carlo Erba Elemental Analyzer 1104

Leitfähigkeitsmessung

2-Kontakt-Meßzelle

4-Kontakt-Meßzelle: Eigenbau[283)]

Konstantspannungsquelle: Keithley 240A

Konstantstromquelle: Eigenbau[283)]

Strom- bzw. Spannungsmeßgeräte: Keithley 150B und 177

X/Y-Schreiber: BBC/Goerz Servogor XY 733

An der Northwestern University, Evanston, USA, wurden folgende Untersuchungen durchgeführt[246)]: Temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessungen (lineare 4-Kontakt-Meßzelle[285)]); Resonanz-Raman-Spektroskopie; ^{57}Eisen-Mößbauer-Spektroskopie; Röntgenbeugungsaufnahmen an Pulvern.

Für die freundliche Unterstützung bei der Aufnahme von Spektren und der Durchführung von Messungen und Analysen danke ich folgenden Damen und Herren:
H. Bartholomä, H. Clement, Prof. Dr. B.N. Diehl (Northwestern University, Evanston), G. Farak, U. Förstel, Prof. Dr. H. Helberg (Universität Göttingen), Priv.-Doz. Dr. H. Homborg (Universität Kiel), Dr. T. Inabe (NU), Dr. N.K. Jaggi (NU), Prof. Dr. C.R. Kannewurf (NU), R. Kellner, W. Kobel, A. Kretlow, Prof. Dr. D. Krug, G. Laupp, Dr. J.W. Lyding (NU), B. Maier, Prof. Dr. T.J. Marks (NU), Dr. J. Moll, Prof. Dr. H. Pauschmann, R. Schmidt, Prof. L.H. Schwartz (NU), Dr. K. Selig, Dr. U. Siehl, H.-J. Wurmstich.

7.2. Synthesen bekannter Verbindungen

Synthese- und Umsetzungsreaktionen metallorganischer Verbindungen wurden - soweit nichts anderes vermerkt ist - unter Ausschluß von Feuchtigkeit in inerter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Die kommerziell in hoher Reinheit erhältlichen Liganden wurden direkt eingesetzt; 4,4'-Bipyridin und 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan wurden vor Gebrauch im Hochvakuum sublimiert. Die bei den Umsetzungen verwendeten Lösungsmittel wurden durch geeignete Verfahren getrocknet und unter N_2 destilliert.

Die Darstellung von $PcFe(py)_2$ (10e), $PcFe(py\text{-}d_5)_2$ (10f), $PcFe(pip)_2$ (10g), $PcFe(bzNC)_2$ (10h)[141,171,173,179], $[Fe(pyz)_2Cl_2]_n$ und $[Fe(pyz)Cl_2]_n$[232] erfolgt gemäß den Literaturvorschriften.

7.3. Synthesen zum Phthalocyaninatoeisen-System

7.3.1. β-Phthalocyaninatoeisen(II)[201]

64.0 g (0.5 mol) Phthalodinitril (3), gelöst in 600 ml 1-Chlornaphthalin, werden zum Sieden erhitzt und innerhalb 90 min 24.0 g (0.12 mol) Pentacarbonyleisen, gelöst in 300 ml 1-Chlornaphthalin, zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wird die dunkelgrüne Suspension weitere 30 min unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird das ausgefallene β-PcFe abgesaugt und mit Chloroform, Toluol und Aceton gewaschen. Dieses rohe β-PcFe enthält noch metallisches Eisen und/oder organische

Verunreinigungen, die durch Auskochen (10 min) mit 1 N HCl und 1 N NaOH entfernt werden. Neutralwaschen mit Wasser, Extraktion mit Aceton (12 h) und Waschen mit Diethylether vervollständigen die Reinigung. Die violetten Kristallnadeln von β-PcFe werden bei 90°C getrocknet. Ausbeute: 60 g (85% d.Th.). Lit.: 50% d.Th.

$C_{32}H_{16}FeN_8$ Ber. C 67.62 H 2.84 N 19.71
(568.4) Gef. C 66.89 H 2.83 N 19.22

IR: Abb. 20
FIR: Abb. 45b
UV/VIS: Abb. 47a
MS: m/e (rel. Int.) = 568 (M^+, 60); 284 (M^{2+}, 12); 128 ($C_8H_4N_2^+$, 100).

7.3.2. α-Phthalocyaninatoeisen(II)

0.185 g (0.25 mmol) Phthalocyaninatobis(piperidin)eisen(II) (10g) werden im Hochvakuum bei 160-170°C innerhalb 1.5 h zu dunkelblauem α-PcFe zersetzt. Ausbeute: 0.14 g (98% d.Th.).

$C_{32}H_{16}FeN_8$ Ber. C 67.62 H 2.84 N 19.71
(568.4) Gef. C 66.57 H 2.86 N 19.56

IR: Abb. 18
FIR: Abb. 45a

7.3.3. Schwefelhaltiges "α-Phthalocyaninatoeisen"

2.0 g (3.5 mmol) β-PcFe werden zu 25 ml conc. H_2SO_4 gegeben, und die entstehende schwarzviolette Suspension wird 2 h bei Raum-

temperatur gerührt. Durch Eingießen in 300 ml Eiswasser wird das "α-PcFe" gefällt. In einem 2 l Becherglas wird das "α-PcFe" zuerst 5 mal dekantierend gewaschen, der Niederschlag wird abgesaugt und mit destilliertem Wasser sulfatfrei gewaschen. Nach der Trocknung wird das Produkt in einen Soxhlet-Extraktor überführt, 24 h mit 96 proz. Ethanol extrahiert und anschließend bei 90°C getrocknet. Ausbeute: 1.4 g dunkelblaues Pulver.

"$C_{32}H_{16}FeN_8S$"	Ber.	C 64.02	H 2.69	N 18.66	S 5.33
(600.4)	Gef.	C 66.78	H 2.10	N 19.43	S 4.74

IR: Abb. 19

TG: 5% Massenverlust zwischen 200 und 395°C.

DTA: T_{max} = 385°C, exotherm.

7.3.4. Phthalocyaninato(μ-pyrazin)eisen(II) (9a)

Allgemeine Arbeitsvorschrift für 9a1-9a4 (Tabelle 7) am Beispiel von 9a2.

0.73 g (1 mmol) Phthalocyaninatobis(pyrazin)eisen(II) (10a) werden in 25 ml Benzol suspendiert und unter Rühren 24 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Erkalten der Suspension wird der Niederschlag abgesaugt, überschüssiges Pyrazin mit Benzol entfernt und anschließend kurz mit Ethanol gewaschen. Nach der Trocknung bei 60°C i. Vak. fällt 9a2 als blaues Pulver an.

9a2: $[PcFe(pyz)\cdot 0.5\ C_6H_6]_n$

$[C_{39}H_{23}FeN_{10}]_n$	Ber.	C 68.13	H 3.37	N 20.37	
(687.5)	Gef.	C 68.19	H 3.55	N 20.42	

TG/DTA: Abb. 48b

UV/VIS: Tab. 10, Abb. 55

Magnetismus: diamagnetisch

Allgemeine Arbeitsvorschrift für 9a5-9a7 (Tabelle 7) am Beispiel von 9a5.

1.14 g (2 mmol) β-PcFe werden mit 0.8 g (10 mmol) Pyrazin in 70 ml Chlorbenzol 3 Tage unter Rückfluß gekocht. Die Suspension ändert dabei ihre Farbe von violett nach schwarzblau. Der Feststoff wird abgesaugt, überschüssiges Pyrazin wird mit Chlorbenzol und mit wenig Ethanol ausgewaschen. Nach der Trocknung bei 80°C erhält man ein blaues Pulver. (9a7: violettes, mikrokristallines Produkt).

9a5: $[PcFe(pyz)\cdot 0.4\ C_6H_5Cl]_n$; $[C_{38.4}H_{22}Cl_{0.4}FeN_{10}]_n$ (693.5)

Ber.	C 66.51	H 3.20	Cl 2.04	Fe 8.05	N 20.20
Gef.	C 65.52	H 3.25	Cl 2.20	Fe 8.30	N 19.97

UV/VIS (1-Chlornaphthalin): λ_{max} (lg ε) = 788 (4.20), 723 (4.17), 714 (4.17), 697sh (4.15), 628sh (4.02), 400sh (3.88), 353 nm (4.11).

Magnetismus: diamagnetisch

7.3.5. (μ-1,4-Diisocyanobenzol)phthalocyaninatoeisen(II) (9b)

0.14 g (1.1 mmol) 1,4-Diisocyanobenzol werden in 70 ml Aceton gelöst, 0.57 g (1.0 mmol) β-PcFe eingetragen und 24 h unter Rückfluß gekocht. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit Aceton gewaschen. Nach der Trocknung bei 60°C i. Vak. erhält man das Produkt als feines, schwarzblaues Pulver.

$[C_{40}H_{20}FeN_{10}]_n$ Ber. C 68.98 H 2.89 N 20.11
(696.5) Gef. C 68.59 H 2.95 N 19.95

IR/FIR: Abb. 50 und 53b
UV/VIS: Tab. 10
TG/DTA: Tab. 8
Magnetismus: diamagnetisch

7.3.6. (μ-4,4'-Bipyridin)phthalocyaninatoeisen(II) (9c)

0.34 g (2.2 mmol) 4,4'-Bipyridin werden in 50 ml Chlorbenzol gelöst, 1.14 g (2.0 mmol) β-PcFe zugegeben und 48 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wird der Niederschlag abgesaugt, mit Chlorbenzol und Ethanol gewaschen und bei 100°C getrocknet. 9c fällt als blauviolettes Pulver an.

$[C_{42}H_{24}FeN_{10}]_n$ Ber. C 69.62 H 3.44 N 19.33
(724.6) Gef. C 67.78 H 3.29 N 18.82

IR/FIR: Abb. 51 und 53c
UV/VIS: Tab. 10
TG/DTA: Tab. 8
Magnetismus: diamagnetisch

7.3.7. (μ-1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan)phthalocyaninatoeisen(II) x 1.4 $CHCl_3$ (9d)

In einer Lösung von 0.2 g (2.2 mmol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan in 50 ml $CHCl_3$ (frisch getrocknet über bas. Al_2O_3) werden 1.14 g

(2.0 mmol) β-PcFe aufgeschlämmt. Während der Umsetzung (4 Tage kochen unter Rückfluß) ändert sich die Farbe der Suspension von violett nach türkis. Der voluminöse Niederschlag wird abgesaugt, mit $CHCl_3$ gewaschen und bei 60°C i. Vak. getrocknet. 9d fällt als schuppiges, graugrünes Pulver an.

$[C_{39.4}H_{29.4}Cl_{4.2}FeN_{10}]_n$ (847.7)

Ber.	C 55.83	H 3.50	Cl 17.56	N 16.52
Gef.	C 56.52	H 3.57	Cl 17.52	N 16.22

IR/FIR: Abb. 52 und 53d

UV/VIS: Tab. 10

TG/DTA: Tab. 8

Magnetismus: diamagnetisch

7.3.8. Allgemeine Arbeitsvorschrift für Phthalocyaninatobis(pyrazin)eisen(II) (10a), Bis(4,4'-bipyridin)phthalocyaninatoeisen(II) (10c), Bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan)-phthalocyaninatoeisen(II) (10d), Phthalocyaninatobis-(piperazin)eisen(II) (10i).

1 mmol β-PcFe werden mit 30-40 mmol des Liganden in eine Glasampulle eingeschmolzen, erhitzt und im flüssigen Liganden gerührt (10a: 24 h, 80-100°C; 10c: 4 h, 160°C; 10d: 6 h 170-175°C; 10i: 6 h, 130-140°C). Der kalte Schmelzkuchen wird pulverisiert und der überschüssige Ligand bei 60-80°C im Hochvakuum absublimiert. Pyrazin kann aus 10a auch mit Methanol ausgewaschen werden.

10a: Violettes, feinkristallines Pulver.

$C_{40}H_{24}FeN_{12}$ Ber. C 65.94 H 3.32 N 23.07
(728.6) Gef. C 65.48 H 3.30 N 23.11

UV/VIS (1 M Lösung von Pyrazin in 1-Chlornaphthalin): λ_{max} ($lg \varepsilon$) = 653 (5.07), 626sh (4.60), 593 (4.54), 570sh (4.14), 552sh (3.95), 482 (4.06), 401 (4.09), 344 nm (4.85).

10c: Produkt wird mit EtOH gewaschen. 30 min Erhitzen auf 200°C im N_2-Strom zum Entfernen des noch vorhandenen, nicht koordinierten 4,4'-Bipyridins. Graublaues Pulver.

$C_{52}H_{32}FeN_{12}$ Ber. C 70.85 H 3.66 N 19.08
(880.8) Gef. C 70.89 H 3.94 N 18.01

10d: Grünes, hygroskopisches Pulver.

$C_{44}H_{40}FeN_{12} \cdot H_2O$ Ber. C 65.19 H 5.22 N 20.73
(810.7) Gef. C 64.95 H 5.35 N 20.48

10i: Grünes, hygroskopisches Pulver.

$C_{40}H_{36}FeN_{12} \cdot 2H_2O$ Ber. C 61.85 H 5.19 N 21.64
(776.7) Gef. C 62.79 H 5.15 N 21.57

IR: Abb. 37-40

FIR: Abb. 45 und 46

UV/VIS: Tab. 5 und 6

TG/DTA: Tab. 1

Magnetismus: diamagnetisch

7.3.9. Allgemeine Arbeitsvorschrift für
Bis(2-methylpyrazin)phthalocyaninatoeisen(II) (10k),
Bis(2,6-dimethylpyrazin)phthalocyaninatoeisen(II) (10l),
Bis(2-ethylpyrazin)phthalocyaninatoeisen(II) (10m),
Bis(2-chlorpyrazin)phthalocyaninatoeisen(II) (10n)

In 20 mmol des flüssigen Liganden wird 1 mmol β-PcFe eingerührt und die Suspension 6 h auf 120-160°C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, der Niederschlag mit Methanol oder Ethanol gewaschen und bei 80°C getrocknet.

10k: Violette Kristalle

$C_{42}H_{28}FeN_{12}$	Ber.	C 66.67	H 3.73	N 22.21
(756.6)	Gef.	C 66.36	H 3.65	N 22.06

10l: Violette Kristalle

$C_{44}H_{32}FeN_{12}$	Ber.	C 67.35	H 4.11	N 21.42
(784.7)	Gef.	C 66.93	H 4.11	N 21.44

10m: Violettes Pulver

$C_{44}H_{32}FeN_{12}$	Ber.	C 67.35	H 4.11	N 21.42
(784.7)	Gef.	C 67.24	H 4.08	N 20.91

10n: Feine, violette Kristalle

$C_{40}H_{22}Cl_2FeN_{12}$	Ber.	C 60.25	H 2.78	Cl 8.89	N 21.08
(797.5)	Gef.	C 61.44	H 2.81	Cl 9.46	N 21.90

IR: Abb. 41-44

FIR: Abb. 46

UV/VIS: Tab. 5 und 6

^{1}H-NMR: Tab. 2 und Abb. 28-31

^{13}C-NMR: Tab. 3, Abb. 33 und 34

TG/DTA: Tab. 1

7.3.10. μ-Oxobis(phthalocyaninatoeisen) (12)[251]

1.7 g (3 mmol) β-PcFe werden in 100 ml Dimethylformamid suspendiert. Die Suspension wird auf 100°C erhitzt und unter Rühren wird 24 h Luft eingeleitet. Dabei ändert sich die Farbe der Suspension von violett nach schwarzblau. Die heiße Reaktionsmischung wird abgesaugt, der Rückstand mit DMF und Ethanol gewaschen und 3 h bei 130°C getrocknet. Ausbeute: 1.65 g (96% d.Th.) blaues Pulver.

$C_{64}H_{32}Fe_2N_{16}O$ Ber. C 66.68 H 2.80 N 19.44
(1152.8) Gef. C 65.98 H 2.56 N 19.12

IR: Abb. 57

FIR(PE): 640, 570, 503, 490sh, 434, 410sh, 346, 280, 172, 160, 122 cm^{-1}.

UV/VIS: Abb. 62

TG/DTA/EGA: Tab. 13 und 16

7.3.11. Sauerstoffhaltiges Phthalocyaninatoeisen (19)

1.4 g (2.5 mmol) β-PcFe werden in 50 ml Dimethylformamid suspendiert. In die langsam gerührte Suspension läßt man bei 100°C

48 h Luft eindiffundieren. Der blauviolette Niederschlag wird heiß abgesaugt, mit DMF und Ethanol gründlich gewaschen und 3 h bei 130°C getrocknet. Ausbeute: 1.1 g violettes Pulver.

"$C_{32}H_{16}FeO$" Ber. C 65.77 H 2.76 N 19.17
(584.4) Gef. C 66.41 H 2.45 N 19.21

IR: Abb. 58
FIR(PE): 642, 571, 512, 431, 422, 347, 325, 293, 277, 248, 194, 173, 162, 121 cm^{-1}.
UV/VIS: Abb. 62
TG/DTA/EGA: Tab. 13 und 16

7.3.12. (Chloro)phthalocyaninatoeisen(III) (18)[173]

1.14 g (2 mmol) β-PcFe werden in 50 ml conc. Salzsäurelösung bei 100°C 24 h an der Luft gerührt. Die Farbe der Suspension ändert sich dabei von violett nach dunkelgrün. Die noch heiße Reaktionslösung wird abgesaugt und der Niederschlag auf der Nutsche mit destilliertem Wasser neutral gewaschen, mit Ethanol gespült und 15 h bei 85°C getrocknet. Ausbeute: 0.8 g (66% d.Th.) grünes Pulver.

$C_{32}H_{16}ClFeN_8$ Ber. C 63.65 H 2.67 Cl 5.87 N 18.56
(603.8) Gef. C 61.71 H 2.60 Cl 5.48 N 18.05

IR: Abb. 59
FIR(PE): 641, 571, 511, 491sh, 430, 365, 345, 307, 282sh, 256sh, 231, 185, 160, 146, 139sh, 124 cm^{-1}.
UV/VIS: Abb. 62

TG/DTA/EGA: Tab. 13 und 16

MS: m/e (rel. Int.) = 604 (M^+, 20%); 568 ($PcFe^+$, 100); 284 ($PcFe^{2+}$, 30); 128 ($C_8H_4N_2^+$, 76).

7.3.13. μ-Thiobis(phthalocyaninatoeisen) (20)

In 50 ml Kohlenstoffdisulfid werden zuerst 2.5 g (0.08 mol) Schwefel und dann 0.5 g (0.68 mmol) Bis(piperidin)phthalocyaninatoeisen (10g) gelöst und 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit viel CS_2 gewaschen um den überschüssigen Schwefel zu entfernen und bei 85°C getrocknet. Ausbeute: 0.3 g (76% d.Th.) feines, violettes Pulver.

$C_{64}H_{32}Fe_2N_{16}S$	Ber.	C 65.77	H 2.76	S 2.74	N 19.17
(1168.8)	Gef.	C 65.06	H 2.61	S 2.71	N 19.08

IR: Abb. 63

FIR(PE): 641, 570, 512, 431, 422, 349, 343sh, 327, 294, 250, 162, 147sh, 122 cm^{-1}.

UV/VIS: Abb. 64

TG: 2.5% Massenverlust (ber. 2.7%) zwischen 390 und 420°C.

DTA: T_{max} = 415°C, exotherm.

7.3.14. Dikalium[dicyano(phthalocyaninato)eisen(II)] (21)[135]

Zu der gerührten Lösung von 0.24 g (3.7 mmol) Kaliumcyanid in 30 ml Ethanol werden 0.99 g (1.75 mmol) β-PcFe gegeben. Schon nach wenigen Sekunden beginnt die Umsetzung zum Produkt, das sich mit grüner Farbe in Ethanol löst. Nach 0.5 h kochen unter

Rückfluß ist das gesamte β-PcFe gelöst. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen und der grüne, pulvrige Rückstand bei 60°C i. Vak. getrocknet. 21 ist in Ethanol und Wasser vollständig löslich, zersetzt sich aber, wenn nicht überschüssiges freies Cyanid in der Lösung vorhanden ist.

$K_2[PcFe(CN)_2]\cdot 2\ C_2H_5OH$

$C_{38}H_{28}FeK_2O_2N_{10}$	Ber.	C 57.72	H 3.57	N 17.71
(790.8)	Gef.	C 53.98	H 3.34	N 17.05

IR(Nujol): 2065 cm^{-1} (C≡N); Abb. 65

FIR(PE): 640, 571, 494, 456, 431, 353, 325sh, 302, 230, 164 cm^{-1}.

UV/VIS (0.1 M Lösung von KCN in H_2O): 670, 607, 407sh, 363, 312, 232sh, 216 nm.

TG/DTA: Tab. 17

7.3.15. (μ-Cyano)phthalocyaninatoeisen(II) (22)

In 35 ml destilliertem Wasser werden 2.0 g (31 mmol) Kaliumcyanid gelöst und zu dieser Lösung 1.14 g (2 mmol) β-PcFe gegeben. Die violette Suspension wird unter Luftabschluß zum Sieden erhitzt, und bereits nach wenigen Minuten beginnt die Bildung von 21, das sich mit grüner Farbe in Wasser löst. Nach 24 h kochen unter Rückfluß ist das Lösungsmittel wieder farblos und es hat sich schwarzgrüner Niederschlag gebildet. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser gründlich gewaschen und bei 90°C getrocknet. Die so isolierte Verbindung ist in Wasser und nichtkoordinierenden organischen Lösungsmitteln unlöslich.

$[(HPcFeCN)\cdot H_2O]_n$; $[C_{33}H_{19}FeN_9O]_n$ (613.4)

Ber. C 64.62 H 3.12 Fe 9.10 N 20.55 K 0.00

Gef. C 63.15 H 3.34 Fe 8.85 N 21.42 K 0.38

IR(Nujol): 2060 cm^{-1} (C≡N); Abb. 66

FIR(PE): 639, 571, 514, 482, 431, 369, 344sh, 314, 301, 271, 239, 223sh, 215, 185, 165, 136, 125 cm^{-1}.

TG/DTA: Tab. 17

Magnetismus: diamagnetisch

7.3.16. (μ-Cyano)phthalocyaninatoeisen(III) (23)

7.3.16.1. Ausgehend von β-PcFe

1.14 g (2 mmol) β-PcFe werden unter Rühren in einer Lösung von 2.0 g (31 mmol) Kaliumcyanid in 50 ml destilliertem Wasser aufgeschlämmt. Die Suspension wird 48 h unter Rückfluß gekocht und gleichzeitig Luft eingeleitet. Im Reaktionsverlauf bildet sich zunächst 21, das sich mit grüner Farbe in Wasser löst, vom Luftsauerstoff zur Fe^{3+}-Verbindung 23 oxidiert wird und ausfällt. Der violette Niederschlag wird nach beendeter Reaktion abgesaugt, überschüssiges KCN mit Wasser herausgelöst, und das Produkt bei 90°C getrocknet.

7.3.16.2. Ausgehend von PcFeCl (18)

0.6 g (1 mmol) PcFe(III)Cl (18) werden in einer Lösung von 0.26 g (4 mmol) Kaliumcyanid in 30 ml destilliertem Wasser suspendiert

und 24-36 h unter Rückfluß gekocht. Dabei ändert sich die Farbe der Suspension von schwarzgrün nach violett. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen und bei 90°C getrocknet. Das violette Pulver ist in Wasser und den üblichen, nicht koordinierenden organischen Lösungsmitteln unlöslich.

$[C_{33}H_{16}FeN_9]_n$	Ber.	C 66.68	H 2.71	N 21.21
(594.4)	Gef.	C 64.93	H 3.00	N 21.32

IR(Nujol): 2133 cm^{-1} (C≡N); Abb. 67

FIR(PE): 642, 572, 515, 431, 362, 345sh, 304, 295sh, 231, 210, 181, 166, 131sh, 124 cm^{-1}.

TG/DTA: Tab. 17

Magnetismus: μ_{eff} (-180°C) = 2.2 B.M.; μ_{eff} (+20°C) = 2.4 B.M.; [$\chi_{Dia} = -444 \cdot 10^{-6}$ cgsu].

7.3.17. Phthalocyaninatobis(s-tetrazin)eisen(II) (43)

220 mg (0.3 mmol) $PcFe(pip)_2$ (10g) werden in 30 ml Chloroform (frisch gereinigt über basischem Al_2O_3) gelöst und 1.0 g (12.5 mmol) s-Tetrazin (42) zugegeben. Die dunkelgrüne Lösung wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Am Morgen wird die dunkelblaue Suspension abfiltriert, der Niederschlag mit wenig Methanol gewaschen und i. Vak. bei Raumtemperatur getrocknet. Ausbeute: 130 mg (60% d.Th.) blaues Pulver.

$C_{36}H_{20}FeN_{16}$	Ber.	C 59.03	H 2.75	N 30.59
(732.5)	Gef.	C 59.45	H 2.77	N 27.58

IR: Abb. 84

FIR(PE): 591, 572, 440, 403, 335, 300sh, 290, 180, 174, 162 cm^{-1}.

UV/VIS (1 proz. in $BaSO_4$): 670, 340 nm.

TG/DTA: Tab. 26

7.3.18. Phthalocyaninato(μ-s-tetrazin)eisen(II) (44)

0.41 g (5 mmol) s-Tetrazin (42) werden in 70 ml Chlorbenzol gelöst, 1.14 g (2 mmol) β-PcFe zugegeben und die Suspension bei einer Badtemperatur von 110-120°C im abgedunkelten Kolben 48 h gerührt. Der blaue Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und bei 60°C i. Vak. getrocknet.

$C_{34}H_{18}FeN_{12}$ Ber. C 62.78 H 2.79 N 25.84
(650.5) Gef. C 61.44 H 2.70 N 25.88

IR: Abb. 85

FIR(PE): 572, 435, 429sh, 392, 347, 318, 300 cm^{-1}.

UV/VIS (1 proz. in $BaSO_4$): 685, 347 nm.

TG/DTA: Tab. 26

7.4. Synthese von 1,4-Diisocyanobenzol[298)]

7.4.1. N,N'-(p-Phenylen)diformamid[298b)]

Zu 105 g (0.58 mol) 65 proz. Phenylformiat[298a)] werden bei 15°C 25 g (0.23 mol) umkristallisiertes p-Phenylendiamin innerhalb 1 h unter Rühren zugegeben. Der sich bildende zähe Brei wird kräftig geschüttelt, wobei die Temperatur auf ca. 40°C ansteigt.

Nach einer weiteren Stunde stehenlassen werden 100 ml Diisopropylether zugegeben. Die entstandene Suspension wird 1 h gerührt, abgesaugt, mit viel Diisopropylether gewaschen und der zurückbleibende graue Feststoff bei 70°C i. Vak. getrocknet. Das schwerlösliche Pulver wird zur weiteren Reinigung in 150 ml Toluol ausgekocht, die Suspension auf ca. 60°C abgekühlt, der Feststoff abgesaugt, mit Diisopropylether gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 30 g (79% d.Th.) graues Pulver. Fp.: 212-213°C (Lit.[297c], FP.: 205-207°C).

$C_8H_8N_2O_2$	Ber.	C 58.54	H 4.91	N 17.14
(164.1)	Gef.	C 58.63	H 4.90	N 16.71

IR(KBr): 3200 (NH), 3100 (=C-H), 2960, 2890 (C-H), 1730 (C=O), 1540, 1505, 1420, 1310, 1230, 1115, 1040, 880, 830, 765 cm^{-1}.

MS: m/e (rel. Int.) = 164 (M^+, 35%); 136 (M^+-CO, 80); 108 ($C_6H_8N_2^+$, 65); 94 ($C_6H_8N^+$, 100).

7.4.2. 1,4-Diisocyanobenzol[298d]

3.3 g (20 mmol) N,N'-(p-Phenylen)diformamid werden in 15 ml Triethylamin und 15 ml Methylenchlorid suspendiert, mit Eis gekühlt, und innerhalb 45 min 4 g (40 mmol) Phosgen, gelöst in 23 ml Toluol, zugetropft. Nach beendeter Reaktion wird die braune Lösung mit 30 ml Wasser versetzt. Da sich beim Schütteln eine Emulsion bildet, wird die organische Phase mit Hilfe eines hydrophobierten Filters von der wässrigen Phase abgetrennt. Die organische Phase wird über K_2CO_3 getrocknet und im Vakuum bei

20-30°C eingeengt. Das Rohprodukt wird aus CH_2Cl_2 umkristallisiert. Ausbeute: 2.1 g (82% d.Th.) hellbraunes Pulver mit einem schwachen Geruch nach Isonitril. Fp.: 100°C (Zersetzung).

$C_8H_4N_2$	Ber.	C 74.99	H 3.15	N 21.86
(128.1)	Gef.	C 74.90	H 3.34	N 22.47

IR(KBr): 3180, 3080, 3010 (=C-H), 2130 (N≡C), 1502, 1288, 1105, 1029, 855, 675, 635, 528, 447 cm^{-1}.

MS: m/e (rel. Int.) = 128 (M^+, 100%); 101 (M^+-HCN, 50); 76 ($M^+-C_2N_2$, 15).

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.44 ppm (s, Ar<u>H</u>).

7.5. Synthese von 1,2,4,5-Tetrazin (<u>42</u>)[280]

7.5.1. Dihydrotetrazin-3,6-dicarbonsäure

Zu einer Lösung von 160 g Natriumhydroxid in 240 ml Wasser werden bei 90°C innerhalb 1 h unter Rühren 100 g (0.88 mol) Diazoessigsäureethylester zugetropft, und es bildet sich ein ockerfarbener Niederschlag. Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmischung in 0.5 l 96 proz. Ethanol eingerührt. Der Alkohol wird dekantiert und dieser Waschvorgang fünfmal wiederholt. Der Niederschlag wird dann abgesaugt, mit abs. Ethanol und trockenem Ether gewaschen und auf Filterpapier an der Luft getrocknet. Ausbeute an Na-Salz: 104 g gelbes Pulver (enthält wahrscheinlich noch Feuchtigkeit; vgl. Lit.[280]).

Die freie Säure wird aus dem Na-Salz hergestellt, indem man das Salz langsam in 650 g kalte, 4.3 M Schwefelsäure einrührt. Der

entstehende gelbe Brei wird 12 h bei Raumtemperatur stehengelassen, und dann abgesaugt. Der Niederschlag wird mit 3 x 15 ml Eiswasser gewaschen und auf Filterpapier an der Luft getrocknet. Ausbeute: 51 g (67% d.Th.) gelbes Pulver.

IR(KBr): 3460 (OH), 3320 (NH), 1650 (C=O), 1438, 1410, 1220, 980, 920, 833, 802, 730 cm^{-1}.

7.5.2. s-Tetrazin-3,6-dicarbonsäure

In 370 ml Wasser werden zuerst 51 g wasserfreies Natriumacetat, und dann 51 g (0.30 mol) der trockenen Dihydrotetrazin-3,6-dicarbonsäure gelöst. Zu der auf 10°C gekühlten Lösung werden 55 g (0.8 mol) Natriumnitrit, gelöst in 110 ml Wasser, innerhalb 45 min zugetropft. Unter Bildung von nitrosen Gasen färbt sich die Reaktionslösung karminrot. Die Lösung wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, 50 ml 10 proz. Essigsäure werden zugegeben, und nach einer weiteren Stunde wird die Lösung in 2 l 96 proz. Ethanol eingegossen. Der entstandene Niederschlag wird abfiltriert, mit 100 ml 50 proz. Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: 62.6 g (98% d.Th.) Natriumsalz der Tetrazin-3,6-dicarbonsäure (karminrotes Pulver).

Die freie Säure erhält man, indem man 62 g (0.29 mol) des Natriumsalzes in 850 ml Wasser löst, diese Lösung auf 10°C kühlt, und unter intensivem Rühren 150 ml 6 N HCl in 7-8 min zugibt. Die freie Säure ist in Wasser unlöslich und fällt als dunkelroter Niederschlag aus. Dieser wird sofort abgesaugt, mit 3 x 10 ml Eiswasser gewaschen und über P_4O_{10} getrocknet. Ausbeute: 31.0 g (63% d.Th.) rotes Pulver, Fp.: 155°C (Zersetzung zu Tetrazin).

IR(KBr): 3460 (OH), 1740 (C=O), 1475, 1360, 1312, 1290, 1239, 930, 900sh, 798 cm^{-1}.

7.5.3. 1,2,4,5-Tetrazin (43)

In eine Sublimationsapperatur wird eine innige Mischung aus 1 Volumenteil Tetrazindicarbonsäure und 5 Volumenteilen gut getrocknetem Seesand eingebracht und mit einer 5 mm hohen Schicht Seesand abgedeckt. In einem Ölbad wird die Apparatur schnell auf 150°C geheizt. Zwischen 140 und 150°C beginnt die Decarboxylierung und die roten Dämpfe des Tetrazins schlagen sich als rote Kristallnadeln am Kühlfinger nieder. Nach etwa 20 min ist die Reaktion beendet. In mehreren Umsetzungsreaktionen wurden so aus 30 g der Tetrazindicarbonsäure 2.8 g s-Tetrazin (19% d.Th.) als leicht zersetzliche, dunkelrote Kristallnadeln erhalten. Auf die eingesetzte Menge Diazoessigsäureethylester berechnet beträgt die Gesamtausbeute 7.8% d.Th. (Lit.: 24% d.Th.), Fp.: 91°C (sublimiert).

IR(CCl_4): 1440, 1203, 1105, 890 cm^{-1}.
^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 10.3 ppm

7.6. Synthesen peripher substituierter Phthalocyaninatoeisen(II)-Derivate

7.6.1. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octamethylphthalocyaninatoeisen(II) (33)

7.6.1.1. 1,2-Dicyan-4,5-dimethylbenzol (30)

105.6 g (0.4 mol) 1,2-Dibrom-4,5-dimethylbenzol (28)[276] und

107.4 g (1.2 mol) CuCN werden in 800 ml DMF 5 h am Rückfluß gekocht (Badtemperatur 165°C). Anschließend läßt man abkühlen, gießt die Suspension in 3.5 l konz. Ammoniaklösung, und leitet 12 h unter Rühren Luft ein. Der Niederschlag wird über eine Glasfritte abgesaugt, kurz mit verd. Ammoniak gewaschen und mit viel warmem Wasser neutral gewaschen.

Das olivfarbene Rohprodukt enthält nach dem IR-Spektrum noch Kupfercyanid. Die organische Verbindung 30 wird mit Ether extrahiert und aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 27 g (43% d.Th.) farblose Nadeln. Fp.: 175-177°C.

$C_{10}H_8N_2$	Ber.	C 76.90	H 5.16	N 17.95
(156.2)	Gef.	C 76.43	H 5.45	N 16.77

IR(Nujol): 2240 (C≡N), 1605, 1560, 1500, 1300, 1280, 1265, 1025, 1005sh, 720 cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.55 (s, 2H, ArH); 2.38 ppm (s, 6H, CH_3).

MS: m/e (rel. Int.) = 157 (10%, M^+ +1); 156 (100, M^+); 155 (30, M^+-1); 141 (90, M^+-CH_3); 128 (13, M^+-$2CH_3$); 114 (M^+-C_2H_3N).

7.6.1.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octamethylphthalocyaninatoeisen(II) (33)

Zu einer Lösung von 19.5 g (125 mmol) 1,2-Dicyan-4,5-dimethylbenzol (30) in 200 ml 1-Chlornaphthalin werden unter Rückfluß 6.0 g (32 mmol) $Fe(CO)_5$, gelöst in 50 ml 1-Chlornaphthalin, innerhalb 45 min zugetropft. Die Reaktionsmischung wird weitere

45 min auf Temperatur gehalten, abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit $CHCl_3$, Ethanol, Aceton und Ether gewaschen. Dieses Rohprodukt wird jeweils 10 min in 1 proz. HCl und 1 proz. NaOH gekocht, mit H_2O neutral gewaschen und auf der Nutsche mit Aceton und Ether gespült. Trocknen bei 80°C i. Vak. liefert 8.8 g violett-schwarzes Pulver (41% d.Th.).

$C_{40}H_{32}N_8Fe$	Ber.	C 70.59	H 4.74	N 16.46
(680.6)	Gef.	C 70.86	H 4.74	N 16.83

IR: Abb. 69

MS: m/e (rel. Int.) = 680 (41%, M^+); 665 (4, M^+-CH_3); 652 (43, $M^+-C_2H_4$); 340 (5, M^{2+}).

7.6.2. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octamethoxyphthalocyaninatoeisen(II) (34)

7.6.2.1. 1,2-Dibrom-4,5-dimethoxybenzol (29)

Zu 138 g (1 mol) Veratrol (27) gelöst in 400 ml Eisessig, werden bei 0-5°C unter Rühren 320 g (4 mol) Brom, gelöst in 250 ml Eisessig, innerhalb 1 h zugetropft. Der Start der Bromierung kann mit einem Iodkristall erleichtert werden. Nach 1 h stehenlassen wird die Suspension mit H_2O verdünnt, dekantiert und mit 1 l 5 proz. NaOH gewaschen. Man saugt den Niederschlag ab und wäscht mit H_2O neutral. Das trockene Rohprodukt wird aus $CHCl_3$/EtOH umkristallisiert und bei 60°C i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 254 g (86% d.Th.) farblose Plättchen. Fp.: 86-87°C.

$C_8H_8Br_2O_2$ Ber. C 32.47 H 2.72 Br 54.00
(296.0) Gef. C 32.34 H 2.68 Br 54.15

IR(Nujol): 1590, 1580, 1360, 1335, 1255, 1220, 1185, 1125, 1035, 890, 855, 835, 785, 650 cm^{-1}.

^{1}H-NMR (CCl_4): δ = 6.97 (s, 2H, Ar$\underline{H}$); 3.80 ppm (s, 6H, C$\underline{H}_3$).

MS: m/e (rel. Int.) = 296 (100%, M^+); 281 (34, M^+-CH_3); 253 (9, M^+-COCH_3); 172 (32, M^+-COCH_2/HBr).

7.6.2.2. 1,2-Dicyan-4,5-dimethoxybenzol (31)

88.7 g (0.3 mol) 1,2-Dibrom-4,5-dimethoxybenzol (29) werden mit 80.6 g (0.9 mol) CuCN in 1.2 l DMF 5 h unter Rückfluß gekocht (Badtemperatur 165°C). Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 3 l konz. Ammoniaklösung eingerührt und 12 h Preßluft eingeleitet. Die blaue Suspension wird abgesaugt (Glasfritte), mit wenig verd. Ammoniaklösung und anschließend mit viel warmem Wasser neutralgewaschen. Das trockene, olivgrüne Rohprodukt wird 3 Tage im Soxhlet mit Ether extrahiert, und das isolierte Nitril aus Methanol umkristallisiert. Ausbeute: 31.9 g (57% d.Th.) farblose Nädelchen. Fp.: 179-181°C.

$C_{10}H_8N_2O_2$ Ber. C 63.82 H 4.29 N 14.89
(188.2) Gef. C 63.17 H 4.33 N 14.13

IR(Nujol): 2235 (C≡N), 1595, 1570, 1530, 1465, 1450sh, 1400, 1365, 1300, 1240, 1220, 1200sh, 1095, 1020, 990, 975, 880, 830, 795 cm^{-1}.

^{1}H-NMR ($CDCl_3$): δ = 7.25 (s, 2H, Ar$\underline{H}$); 3.97 ppm (s, 6H, C$\underline{H}_3$).

MS: m/e (rel. Int.) = 188 (100%, M^+); 173 (42, M^+-CH_3); 145 (22, M^+-COCH_3).

7.6.2.3. 2,3,9,10,16,17,23,24-Octamethoxyphthalocyaninatoeisen(II) (34)

Zu einer Lösung von 19 g (100 mmol) 31 in 130 ml 1-Chlornaphthalin werden unter Rückfluß 5 g (25 mmol) $Fe(CO)_5$, gelöst in 50 ml 1-Chlornaphthalin, innerhalb 45 min zugetropft. Die schwarze Suspension wird weitere 45 min bei ca. 250°C gehalten, abgekühlt, der Niederschlag abgesaugt und mit $CHCl_3$, Toluol und Aceton gewaschen. Nach dem Auskochen in verdünnter HCl und NaOH (siehe Darstellungsvorschrift 7.6.1.2.) extrahiert man das Produkt im Soxhlet über Nacht mit Aceton. Trocknen im Vakuum (6 h, 60°C) liefert 7.5 g (37% d.Th.) schwarzblaues Pulver.

$C_{40}H_{32}N_8O_8Fe$	Ber.	C 59.42	H 3.99	N 13.86
(808.6)	Gef.	C 59.73	H 4.09	N 13.88

IR: Abb. 70

MS: 808 (M^+); FD-Technik

7.6.3. Hexadecachlorphthalocyaninatoeisen(II) (35)[275]

35 g (0.58 mol) Harnstoff, 48 g (0.17 mol) Tetrachlorphthalsäureanhydrid (32), 0.5 g (0.04 mol) $FeCl_2 \cdot 4H_2O$ und 0.2 g Ammonmolybdat werden fein pulverisiert in 150 ml Nitrobenzol eingerührt. Innerhalb einer Stunde erhitzt man die Suspension auf 180-190°C und hält diese Temperatur 4 h bis die NH_3-Entwicklung beendet ist. Die auf 90°C abgekühlte, olivgrüne, zähe Suspension

wird mit 150 ml EtOH verdünnt, heiß filtriert und mit viel kochendem H_2O gewaschen. Die weitere Aufarbeitung erfolgt wie bei 33. Das so vorgereinigte Rohprodukt wird noch 3 Tage mit Chlorbenzol extrahiert. Ausbeute: 28.8 g (61% d.Th.) olivgrünes, schuppiges Pulver.

$C_{32}N_8Cl_{16}Fe$	Ber.	C 34.33	N 10.01	Cl 50.67
(1119.5)	Gef.	C 34.32	N 10.26	Cl 50.60

IR: Abb. 71

MS: M^+ nicht erhältlich; Ion höchster Masse ist m/e = 268, Tetrachlorphthalsäuredinitril.

7.7. Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Synthese der Monomere R_mPcFeL_2 36-38 mit L = Pyridin oder Pyrazin

Die Synthesen werden entsprechend den in 7.3.8. und 7.3.9. beschriebenen Methoden ausgeführt. Die Umsetzung von je 1 mmol Me_8PcFe (33), $(MeO)_8PcFe$ (34) oder $Cl_{16}PcFe$ (35) zu den Bispyridin-Addukten 36e, 37e bzw. 38e erfolgt in reinem Pyridin (100 mmol) unter Rückfluß innerhalb 2-15 h. Die Bispyrazin-Addukte 36a, 37a und 38a werden durch Umsetzung von je 1 mmol 33, 34 oder 35 mit 30 mmol (35: 100 mmol) geschmolzenem Pyrazin innerhalb 24 h erhalten. Aus dem erkalteten Schmelzkuchen kann überschüssiges Pyrazin mit Methanol oder Ethanol ausgewaschen werden. Alle R_mPcFeL_2-Addukte werden i. Vak. bei 60°C getrocknet.

Tab. 33: Analytische Daten von R_mPcFeL_2 (L = py, pyz) 36-38.

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse	C	H	N	Cl
36a $Me_8PcFe(pyz)_2$	$C_{48}H_{40}FeN_{12}$	Ber.	68.57	4.80	19.99	
	(840.8)	Gef.	67.48	5.10	19.77	
36e $Me_8PcFe(py)_2$	$C_{50}H_{42}FeN_{10}$	Ber.	71.60	5.05	16.70	
	(838.8)	Gef.	72.31	5.28	17.20	
37a $(MeO)_8PcFe(pyz)_2 \cdot 2pyz$	$C_{56}H_{48}FeN_{16}O_8$	Ber.	59.58	4.29	19.85	
	(1129.0)	Gef.	58.70	3.98	18.86	
37e $(MeO)_8PcFe(py)_2 \cdot 2py$	$C_{60}H_{52}FeN_{12}O_8$	Ber.	64.06	4.66	14.94	
	(1125.0)	Gef.	63.99	4.88	14.97	
38a $Cl_{16}PcFe(pyz)_2$	$C_{40}H_8Cl_{16}FeN_{12}$	Ber.	37.54	0.63	13.14	44.33
	(1279.6)	Gef.	37.36	0.70	13.18	44.24
38e $Cl_{16}PcFe(py)_2$	$C_{42}H_{10}Cl_{16}FeN_{10}$	Ber.	39.48	0.79	10.96	44.39
	(1277.7)	Gef.	40.27	0.72	11.44	43.31

IR: Abb. 72-77

TG/DTA: Tab. 21

7.8. Allgemeine Arbeitsvorschriften für die Synthese der Polymere $[R_mPcFeL]_n$ 39-41 mit L = Pyrazin oder 1,4-Diisocyanobenzol

Pyrazin-Polymere 39a, 40a und 41a:

1 mmol des substituierten PcFe-Derivats 33-35 wird in einer Lösung von 5 mmol Pyrazin in 20-40 ml Chlorbenzol suspendiert und 3 Tage unter Rückfluß erhitzt. Das unlösliche Polymer wird abgesaugt, mit Petrolether (Sdp. 60-90°C), Ethanol oder Methanol gewaschen und 15 h bei 85°C getrocknet. $[Me_8PcFe(pyz)]_n$ (39a) wird zur Entfernung von Chlorbenzol 1 h bei 200°C i. Vak. getrocknet.

1,4-Diisocyanobenzol-Polymere 39b, 40b und 41b:

In 20-40 ml Aceton werden 1.2 mmol 1,4-Diisocyanobenzol gelöst, 1 mmol R_mPcFe zugegeben, und die Suspension 2 Tage unter Rückfluß (Badtemperatur 65-70°C) gekocht. Das entstandene Polymer wird abgesaugt, mit Aceton und Petrolether (Sdp. 60-90°C) gewaschen und 15 h bei 80°C getrocknet.

Tab. 34: Analytische Daten der Polymere $[R_mPcFeL]_n$ (L = pyz, dib) 39-41.

Verbindung	Summenformel (Molmasse)	Elementaranalyse	C	H	N	Cl
39a $[Me_8PcFe(pyz)]_n$	$[C_{44}H_{36}FeN_{10}]_n$	Ber.	69.47	4.77	18.41	
	(760.7)	Gef.	68.19	4.81	18.45	
39b $[Me_8PcFe(dib)]_n$	$[C_{48}H_{36}FeN_{10}]_n$	Ber.	71.29	4.49	17.32	
	(808.7)	Gef.	70.80	4.59	17.12	
40a $[(MeO)_8PcFe(pyz)\cdot 0.2C_6H_5Cl]_n$	$[C_{45.2}H_{37}Cl_{0.2}FeN_{10}O_8]_n$	Ber.	59.58	4.09	15.37	0.78
	(911.2)	Gef.	58.89	4.53	15.50	0.85
40b $[(MeO)_8PcFe(dib)]_n$	$[C_{48}H_{36}FeN_{10}O_8]_n$	Ber.	61.55	3.87	14.95	
	(936.7)	Gef.	60.97	3.98	14.56	
41a $[Cl_{16}PcFe(pyz)]_n$	$[C_{36}H_4Cl_{16}FeN_{10}]_n$	Ber.	36.05	0.34	11.73	47.28
	(1199.5)	Gef.	36.29	0.30	11.89	47.75
41b $[Cl_{16}PcFe(dib)]_n$	$[C_{40}H_4Cl_{16}FeN_{10}]_n$	Ber.	38.51	0.31	11.23	45.46
	(1247.6)	Gef.	39.01	0.47	11.71	44.98

IR: Abb. 78-83 und Tab. 24

TG/DTA: Tab. 23

UV/VIS: Tab. 22

Literaturverzeichnis

1) P.J. Flory, Pure Appl. Chem., 50, 255 (1978).

2) N.E. Hill, "Dielectric Properties and Molecular Behaviour", Van Nostrand, New York 1960.

3) F. Gutmann, L.E. Lyons, "Organic Semiconductors", Wiley, New York 1967.

4) N.F. Mott, E.A. Davis, "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials", Oxford University Press, Oxford 1971.

5) A.R. Blythe, "Electrical Properties of Polymers", Cambridge University Press, Cambridge 1979.

6) F.L. Vogel, Synth. Met., 1, 1 (1979).

7) E.B. Yagubskii, M.L. Khidekel, Russ. Chem. Rev., 41, 1011 (1972).

8) A.F. Garito, A.J. Heeger, Acc. Chem. Res., 7, 232 (1974).

9) E.P. Goodings, Endeavour, 34, 123 (1975).

10) A.D. Yoffe, Chem. Soc. Rev., 5, 51 (1976).

11) J.H. Perlstein, Angew. Chem., 89, 534 (1977).

12) R.H. Friend, D. Jerome, J. Phys., C12, 1441 (1979).

13) G. Koßmehl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 417 (1979).

14) A.J. Epstein, J.S. Miller, Spektr. Wiss., 12, 63 (1979).

15) M. Hanack, Nachr. Chem. Techn., 28, 632 (1980).

16) J. Mort, Adv. Phys., 29, 367 (1980).

17) J. Mort, Science, 208, 819 (1980).

18) D.J. Sandman, J. Electr. Mat., 10, 173 (1981).

19) M.L. Khidekel, E.I. Zhilyaeva, Synth. Met., 4, 1 (1981).

20) G. Wegner, Angew. Chem., 93, 352 (1981).

21) G.B. Street, T.C. Clarke, IBM J. Res. Develop., 25, 51 (1981).

22) M. Hanack, G. Pawlowski, Naturwiss., 69, 266 (1982).

23) K.J. Wynne, G.B. Street, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 21, 23 (1982).

24) K. Masuda, M. Silver (Hrsg.), "Energy and Charge Transfer in Organic Semiconductors", Plenum Press, New York 1974.

25) H.G. Schuster (Hrsg.), "One-Dimensional Conductors", Lecture Notes in Physics, 34, Springer, New York, 1975.

26) H.J. Keller (Hrsg.), "Low Dimensional Cooperative Phenomena", Plenum Press, New York 1975.

27) H.J. Keller (Hrsg.), "Chemistry and Physics of One Dimensional Metals", Plenum Press, New York 1977.

28) J.S. Miller, A.J. Epstein (Hrsg.), "Synthesis and Properties of Low-Dimensional Materials", Ann. N.Y. Acad. Sci., 313, N.Y. Academy of Sciences, New York 1978.

29) G. Adler (Hrsg.), "Organic Solid State Chemistry", Mol. Cryst. Liq. Cryst., 50 (1979).

30) W.E. Hatfield (Hrsg.), "Molecular Metals", Plenum Press, New York 1979.

31) L. Alcacer (Hrsg.), "The Physics and Chemistry of Low-Dimensional Solids", Reidel, Dordrecht 1980.

32) K. Carneiro (Hrsg.), "Proceedings from the International Conference on Low Dimensional Synthetic Metals", Chem. Scripta, 17 (1981).

33) "Electrical and Related Properties of Organic Solids", Mater. Sci., 7 (1981).

34) A.J. Epstein, E.M. Conwell (Hrsg.), "Proceedings of the International Conference on Low Dimensional Conductors", Mol. Cryst. Liq. Cryst., a) 77, b) 79, c) 81, d) 83, e) 85, f) 86 (1982).

35) "Symposium on Conducting Polymers", Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 73-138 (1982).

36) C. Hamann (Hrsg.), "Organische Festkörper und organische dünne Schichten", Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1978.

37) T.J. Devreese, R.P. Evrard, V.E. Van Doren (Hrsg.), "Highly Conducting One-Dimensional Solids", Plenum Press, New York 1979.

38) R.B. Seymour (Hrsg.), "Conductive Polymers", Plenum Press, New York 1981.

39) C. Hamann, J. Hein, H. Burghardt (Hrsg.), "Organische Leiter, Halbleiter und Photoleiter", F. Viehweg, Braunschweig 1981.

40) J.S. Miller (Hrsg.), "Extended Linear Chain Compounds", Bd. 1-3, Plenum Press, New York 1982.

41) F.L. Vogel (Hrsg.), "Synthetic Metals", Elsevier Sequoia, Lausanne 1979.

42) D. Jérome, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, Compt. Rend., B290, 27 (1980).

43) M. Ribault, J.-P. Pouget, D. Jérome, K. Bechgaard, J. Physique Lett., 41, L607 (1980).

44) K. Bechgaard, D. Jérome, Spektr. Wiss., 9, 32 (1982).

45) W.A. Little, Phys. Rev., A134, 1416 (1964).

46) W. Buckel, "Supraleitfähigkeit", Physik Verlag, Weinheim 1977.

47) Nachr. Chem. Techn., 26, 310 (1978).

48) W. Dieterich, I. Peschel, Phys. Bl., 36, 354 (1980).

49) L. Brehmer, W. Neumann, Acta Polym., 32, 344 (1981).

50) Neben der Bandleitung werden für Festkörper auch Tunnel- und Hopping-Leitung diskutiert. Sind zwei Moleküle durch eine Potentialbarriere voneinander getrennt, so kann ein Elektron diese Potentialbarriere entweder durchtunneln, oder die Barriere - unter Aufbringung einer Aktivierungsenergie - überspringen. Die makroskopisch gemessene elektrische Leitfähigkeit ist in beiden Fällen jedoch thermisch aktiviert[3)].

51) G.M. Barrow, "Physikalische Chemie", 3. Aufl., Bd. 3, Bohmann-Verlag, Heidelberg 1977.

52) Ch. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", 4. Aufl., R. Oldenbourg Verlag, München 1976.

53) H.R. Zeller, Festkörperprobleme, 13, 31 (1973).

54) P.M. Chaikin in loc. cit. 28), S. 127.

55) M.B. Robin, P. Day, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 10, 247 (1967).

56) E. Berkcan, L.N. Cooper, J. Less Comm. Met., 62, 349 (1978).

57a) S.-C. Gau, J. Milliken, A. Pron, A.G. MacDiarmid, A.J. Heeger, J. C. S. Chem. Commun., 1979, 662.

b) K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, R.H. Geiss, W.D. Gill, J.F. Kwak, J.A. Logan, J.F. Rabolt, G.B. Street, J. C. S. Chem. Commun., 1979, 854.

58a) W. Spannring, H. Bässler, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 433 (1979).

b) G. Wegner, Makromol. Chem., 154, 35 (1972).

59a) K.K. Kanazawa, A.F. Diaz, W.D. Gill, P.M. Grant, G.B. Street, G.P. Gardini, J.F. Kwak, Synth. Met., 1, 329 (1979/80).

b) A. Diaz, J.M. Vasquez Vallejo, A. Martinez Duran, IBM J. Res. Develop., 25, 42 (1981).

60a) W.L. Shacklette, R.R. Chance, D.M. Ivory, G.G. Miller, R.H. Baugham, Synth. Met., 1, 307 (1979/80).

b) H. Naarmann, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 83, 427 (1979).

61) J.F. Rabolt, T.C. Clarke, K.K. Kanazawa, J.R. Reynolds, G.B. Street, J. C. S. Chem. Commun., 1980, 347.

62) J. Kommandeur, F.R. Hall, J. Chem. Phys., 34, 129 (1961).

63) R.J. Hoare, J.M. Pratt, J. C. S. Chem. Commun., 1969, 1320.

64) G.A. Thomas, D.E. Schafer, F. Wudl, P.M. Horn, D. Rimai, J.W. Cook, D.A. Glocker, M.J. Skove, C.W. Chu, R.P. Groff, J.L. Gilson, R.C. Wheland, L.R. Melby, M.B. Salamon, R.A. Craven, G. de Pasquali, A.N. Bloch, D.O. Cowan, V.V. Walatka, R.E. Pyle, R. Gemmer, T.O. Poehler, G.R. Johnson, M.G. Miles, J.D. Wilson, J.P. Ferraris, T.F. Finnegan, R.J. Warmack, V.F. Raaen, D. Jérome, Phys. Rev., B13, 5105 (1976).

65) M.A. Beno, G.S. Blackman, J.M. Williams, K. Bechgaard, Inorg. Chem., 21, 3860 (1982).

66) R. Schneider, J. Polymer. Sci., C29, 27 (1970).

67) F. Götzfried, W. Beck, A. Lerf, A. Sebald, Angew. Chem., 91, 499 (1979).

68a) C.J. Schramm, R.P. Scaringe, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 102, 6702 (1980).

b) D.R. Stojakovic, Ph.D. Thesis, Northwestern University, Evanston 1977.

69) C.W. Dirk, E.A. Mintz, K.F. Schoch, T.J. Marks, J. Macromol. Sci.-Chem., A16, 275 (1981).

70) K.F. Schoch, Ph.D. Thesis, Northwestern University, Evanston 1982.

71) B.S. Wildi, J.E. Katon, J. Pol. Sci., A2, 4709 (1964).

72) H. Inoue, Y. Kida, E. Imoto, Bull. Chem. Soc. Jpn., 40, 184 (1967).

73) K. Krogmann, Angew. Chem., 81, 10 (1969).

74) A.E. Underhill, D.M. Watkins, Chem. Soc. Rev., 9, 429 (1980).

75) A.J. Heeger, A.G. MacDiarmid in loc. cit. 28), S. 800.

76) M.M. Labes, P. Love, L.F. Nichols, Chem. Rev., 79, 1 (1979).

77) D.D. Eley, Nature, 162, 819 (1948).

78) A.T. Wartanjan, Zh. Fiz. Khim., 22, 769 (1948).

79) A. Epstein, B.S. Wildi, J. Chem. Phys., 32, 324 (1960).

80) H. Meier, W. Albrecht, U. Tschirwitz, E. Zimmerhackl, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 77, 843 (1973).

81) R. Bannehr, N. Jaeger, G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 182, 2633 (1981).

82) B. Morosin, Acta Cryst., B32, 1176 (1976).

83) A.F. Garito, A.J. Heeger, Acc. Chem. Res., 7, 232 (1974).

84) E.M. Engler, Chemtech., 6, 274 (1976).

85) loc. cit. 3), Tab. 8.2-8.4

86) K.J. Beales, D.D. Eley, D.J. Hazeldine, T.F. Palmer in "Katalyse an Phthalocyaninen", H. Kropf, F. Steinbach (Hrsg.), S. 1, Thieme, Stuttgart 1973.

87) O.A. Ponomarew, S.I. Kubarew, Teor. Eksp. Khim., 4, 492 (1968).

88) R.S. Bradley, J.D. Grace, D.C. Munro, Trans. Faraday Soc., 58, 776 (1962).

89) K. Ukei, Acta Cryst., B29, 2290 (1973).

90) Y. Iyechika, K. Yakushi, I. Ikemoto, H. Kuroda, Acta Cryst., B38, 766 (1982).

91) W. Hiller, J. Strähle, W. Kobel, M. Hanack, Z. Kristall., 159, 173 (1982).

92) C.J. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, T.J. Marks, Science, 200, 47 (1978).

93) B.M. Hoffman, persönliche Mitteilung.

94a) H.-J. Uth, D. Wöhrle, Bremer Briefe zur Chemie, 1, 23 (1977).

b) H.-J. Uth, D. Wöhrle, Bremer Briefe zur Chemie, 2, 5 (1978).

95a) C.J. Schramm, Ph.D. Thesis, Northwestern University, Evanston 1979.

b) D.W. Kalina, Ph.D. Thesis, Northwestern University, Evanston 1979.

96) T.J. Marks, D.W. Kalina in loc. cit. 40), Bd. 1, S. 197.

97) T.J. Marks in loc. cit. 28), S. 594.

98) J.L. Petersen, C.S. Schramm, D.R. Stojakovic, B.M. Hoffman, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 99, 286 (1977).

99) W.B. Euler, J. Martinsen, L.J. Pace, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 231 (1982).

100) J. Martinsen, L.J. Pace, T.E. Phillips, B.M. Hoffman, J.A. Ibers, J. Am. Chem. Soc., 104, 83 (1982).

101) J.A. Ibers, L.J. Pace, J. Martinsen, B.M. Hoffman in "Structure and Bonding", 50, 1 (1982).

102) C.L. Honeybourne, J. C. S. Chem. Commun., 1982, 744.

103a) R.D. Joyner, M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 82, 5790 (1960).

b) W.J. Kroenke, L.E. Sutton, R.D. Joyner, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 2, 1064 (1963).

c) J.N. Esposito, L.E. Sutton, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 6, 1116 (1967).

104a) G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 175, 714 (1974).

b) M. Hartmann, G. Meyer, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 176, 831 (1975).

c) G. Meyer, M. Hartmann, D. Wöhrle, Makromol. Chem., 176, 1919 (1975).

105) K.F. Schoch, B.R. Kundalkar, T.J. Marks, J. Am. Chem. Soc., 101, 7071 (1979).

106) T.J. Marks, K.F. Schoch, B.R. Kundalkar, Synth. Met., 1, 337 (1980).

107) C.W. Dirk, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, Org. Coat. Plast. Chem., 43, 646 (1980).

108) B.N. Diel, T. Inabe, J.W. Lyding, K.F. Schoch, C.R. Kannewurf, T.J. Marks, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 124 (1982).

109) P.M. Kuznesof, R.S. Nohr, K.J. Wynne, M.E. Kenney, J. Macromol. Sci.-Chem., A16, 299 (1981).

110) R.S. Nohr, P.M. Kuznesof, K.J. Wynne, M.E. Kenney, P.G. Siebenman, J. Am. Chem. Soc., 103, 4371 (1981).

111) A.W. Webb, P. Brant, R.S. Nohr, D.C. Weber, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 127 (1982).

112) K.J. Wynne, R.S. Nohr, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 243 (1982).

113) P. Brant, R.S. Nohr, K.J. Wynne, D.C. Weber, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 255 (1982).

114) R.S. Nohr, P. Brant, D. Weber, K.J. Wynne, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 129 (1982).

115) R.S. Nohr, K.J. Wynne, J. C. S. Chem. Commun., 1981, 1210.

116) J. Metz, G. Pawlowski, M. Hanack, Z. Naturforsch., im Druck.

117) O. Schneider, J. Metz, M. Hanack, Mol. Cryst. Liq. Cryst., 81, 273 (1982).

118) J. Metz, Dissertation, Tübingen 1983.

119) G. Pawlowski, Dissertation, Tübingen 1981.

120) K. Doris, T.J. Marks, persönliche Mitteilung.

121a) K. Fischer, Diplomarbeit, Tübingen 1981.

b) K. Fischer, M. Hanack, Chem. Ber., im Druck.

122) M. Hanack, F.F. Seelig, J. Strähle, Z. Naturforsch., 34a, 983 (1979).

123) F.F. Seelig, Z. Naturforsch., 34a, 986 (1979).

124a) K. Mitulla, M. Hanack, Z. Naturforsch., 35b, 1111 (1980).

b) K. Mitulla, Dissertation, Tübingen 1981.

c) M. Hanack, K. Mitulla, O. Schneider, Chem. Scripta, 17, 139 (1981).

125) M. Hanack, J. Metz, G. Pawlowski, Chem. Ber., 115, 2836 (1982).

126) F.F. Seelig, W. Koch, unveröffentlicht.

127) H.-J. Schulze, Diplomarbeit, Tübingen 1981.

128) R. Taube, H. Drevs, Z. Anorg. Allg. Chem., 429, 5 (1977).

129) D.B. Brown, K. Carneiro, P. Day, B. Hoffman, H.J. Keller, W.A. Little, J.M. Williams in loc. cit. 30), S. 527.

130) H. Taube in loc. cit. 28), S. 481.

131) T.J. Meyer in loc. cit. 28), S. 497.

132) M.S. Haddad, D.N. Hendrickson, J.P. Cannady, R.S. Drago, D.S. Bieksza, J. Am. Chem. Soc., 101, 898 (1979).

133) C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc., 91, 3988, (1969).

134a) E. Krausz, C. Burton, J. Broomhead, Inorg. Chem., 20, 434 (1981).

b) S.B. Piepho, E.R. Krausz, P.N. Schatz, J. Am. Chem. Soc., 100, 2996 (1978).

c) J.W. Lauher, Inorg. Chim. Acta, 39, 119 (1980).

135a) M. Tanner, A. Ludi, Inorg. Chem., 20, 2348 (1981).

b) J.E. Sutton, H. Taube, Inorg. Chem., 20, 3125 (1981).

136) K.M. Smith (Hrsg.), "Porphyrins and Metalloporphyrins", Elsevier, New York 1976.

137) F.H. Moser, A.L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold, New York 1963.

138) A.B.P. Lever, Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 7, 27 (1965).

139) K. Venkataraman (Hrsg.), "The Chemistry of Synthetic Dyes", Vol. 5, Academic Press, New York 1971.

140) R. Sappok, "Phthalocyanine", in Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie, 4. Aufl., Bd. 18, S. 501, Verlag Chemie, Weinheim 1979.

141) L.J. Boucher in "Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds", G.A. Melson (Hrsg.), S. 461, Plenum Press, New York 1979.

142) B.D. Berezin, O.I. Koifman, Russ. Chem. Rev., 49, 1188 (1980).

143) K. Kasuga, M. Tsutsui, Coord. Chem. Rev., 32, 67 (1980).

144) B.D. Berezin, "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", Wiley, Chichester 1981.

145) H. De Diesbach, E. von der Weid, Helv. Chim. Acta, 10, 886 (1927).

146a) R.P. Linstead, Ber., 72, 93 (1939).

b) G.E. Ficken, R.P. Linstead, E. Stephen, M. Whalley, J. Chem. Soc., 1958, 3879.

147) F. Baumann, B. Bienert, G. Rösch, H. Vollmann, W. Wolf, Angew. Chem., 68, 133 (1956).

148) C.E. Dent, R.P. Linstead, A.R. Lowe, J. Chem. Soc., 1934, 1033.

149a) J.M. Robertson, R.P. Linstead, C.E. Dent, Nature, 135, 506 (1935).

b) J.M. Robertson, I. Woodward, J. Chem. Soc., 1937, 219.

150) W.E. Bennett, D.E. Broberg, N.C. Baenziger, Inorg. Chem., 12, 930 (1973).

151a) A. Gieren, W. Hoppe, J. C. S. Chem. Commun., 1971, 413.

b) T. Kobayashi, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto, 56, 204 (1978).

152) O. Kennard, D.G. Watson, F.H. Allen, S.M. Weeds (Hrsg.), "Molecular Structures and Dimensions", Vol. 1-12, Class 49, Bohn, Scheltema + Holkewa Publishing Company, Utrecht.

153) C.J. Brown, J. Chem. Soc. A, 1968, 2488.

154) C.J. Brown, J. Chem. Soc. A, 1968, 2494.

155a) C.E. Dent, R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1934, 1027.

b) R.P. Linstead, F.T. Weiss, J. Chem. Soc., 1950, 2981.

156) T.G. Spiro (Hrsg.), "Metal Ion Activation of Dioxygen", Wiley, New York 1980.

157) R. Taube, H. Drevs, R. Steinborn, Z. Chem., 18, 425 (1978).

158a) H. Kuhn, Chimia, 15, 53 (1961).

b) A.M. Schaffer, M. Gouterman, E.R. Davidson, Theor. Chim. Acta, 30, 9 (1973).

159) H. Kropf, F. Steinbach (Hrsg.), "Katalyse an Phthalocyaninen", Thieme, Stuttgart 1973.

160) R.R. Hautala, R.B. King, C. Kutal, "Solar Energy", Humana Press, Clifton 1979.

161) W.A. Orr, S.C. Dahlberg, J. Am. Chem. Soc., 101, 2875 (1979).

162a) R.O. Loufty, C.K. Hsiao, Polym. Prepr., Am. Chem. Soc., Div. Polym. Chem., 23, 237 (1982).

b) R.O. Loufty, Y.-H. Shing, D.K. Murti, Solar Cells, 5, 331 (1982).

163) O. Schneider, Diplomarbeit, Tübingen 1980.

164) J.F. Kirner, W. Dow, W.R. Scheidt, Inorg. Chem., 15, 1685 (1976).

165) R. Taube, Z. Chem., 6, 8 (1966).

166) R. Taube, Pure Appl. Chem., 38, 427 (1974).

167) H. Senff, W. Klemm, J. Prakt. Chem., 154, 73 (1939).

168) A.B.P. Lever, J. Chem. Soc., 1965, 1821.

169a) B.W. Dale, R.J.P. Williams, C.E. Johnson, T.L. Thorp, J. Chem. Phys., 49, 3441 (1968).

b) C.G. Barraclough, R.L. Martin, S. Mitra, R.C. Sherwood, J. Chem. Phys., 53, 1643 (1970).

170) J.J. Watkins, A.L. Balch, Inorg. Chem., 14, 2720 (1975).

171) B.W. Dale, R.J.P. Williams, P.R. Edwards, C.E. Johnson, Trans. Faraday Soc., 64, 620 (1968).

172) T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda, Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto Univ., 53, 186 (1975).

173) P.A. Barrett, D.A. Frye, R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1938, 1157.

174) H. Giesemann, J. Prakt. Chem., 4, 169 (1956).

175) A. Hudson, H.J. Witfield, Inorg. Chem., 6, 1120 (1967).

176) B.W. Dale, Trans. Faraday Soc., 65, 331 (1969).

177) A.G. Vinogradskii, A.N. Sidorov, Koord. Khim., 5, 800 (1979).

178) G.V. Quedraogo, C. More, Y. Richard, D. Benlian, Inorg. Chem., 20, 4387 (1981).

179) D.V. Stynes, Inorg. Chem., 16, 1170 (1977).

180) F. Calderazzo, G. Pampaloni, D. Vitali, G. Pelizzi, I. Collamati, S. Frediani, A.M. Serra, J. Organomet. Chem., 191, 217 (1980).

181) F. Calderazzo, S. Frediani, B.R. James, G. Pampaloni, K.J. Reimer, J.R. Sams, A.M. Serra, D. Vitalli, Inorg. Chem., 21, 2302 (1982).

182) F. Cariati, F. Morazzoni, M. Zocchi, J. C. S. Dalton, 1978, 1018.

183) F. Calderazzo, G. Pampaloni, D. Vitali, I. Collamati, G. Dessy, V. Fares, J. C. S. Dalton, 1980, 1965.

184) M. Whalley, J. Chem. Soc., 1961, 866.

185) M.J. Stillman, M.J. Thomson, J. C. S. Faraday Trans. II, 70, 790 (1974).

186) D.V. Stynes, B.R. James, J. Am. Chem. Soc., 96, 2733 (1974).

187) J.G. Jones, M.V. Twigg, Inorg. Chim. Acta, 10, 103 (1974).

188) J.G. Jones, M.V. Twigg, J. C. S. Dalton, 1978, 1709.

189) B. Stymne, F.X. Sauvage, G. Wettermark, Spectrochim. Acta, 35A, 1195 (1979).

190) F. Steinbach, M. Zobel, J. C. S. Faraday I, 1979, 2587.

191) B. Stymne, F.X. Sauvage, G. Wettermark, Spectrochim. Acta 36A, 397 (1980).

192) J. Martinsen, M. Miller, D. Trojan, D.A. Sweigart, Inorg. Chem., 19, 2162 (1980).

193) M.M. Doeff, D.A. Sweigart, Inorg. Chem., 20, 1683 (1981).

194) M. Zobel, Dissertation, Hamburg 1976.

195) R. Stritzel, Dissertation, Hamburg 1978.

196) H.H. Schmidt, Dissertation, Hamburg 1976.

197) K.W. Lexow, Dissertation, Hamburg 1977.

198) R. Taube, H. Drevs, DDR Pat. 131932 (1978); Chem. Abstr., 91, P 20 512a (1979).

199) G. Quedraogo, M. Mossoyan-Deneux, D. Benlian, C.R. Hebd. Seances Acad. Sci., Ser. C, 286, 517 (1978).

200) P.A. Barrett, C.E. Dent, R.P. Linstead, J. Chem. Soc., 1936, 1719.

201) E.G. Meloni, L.R. Ocone, B.P. Block, Inorg. Chem., 6, 424 (1967).

202) A.N. Sidorov, I.P. Kotlyar, Opt. Spektrosk., 11, 175 (1961).

203) I.S. Kirin, V.Ya. Mishin, A.B. Kolyadin, Russ. J. Inorg. Chem., 17, 182 (1972).

204) D.D. Perrin, "Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution", Butterworths, London 1965.

205) E.-Ch. Müller, R. Kraft, G. Etzold, H. Drevs, R. Taube, J. Prakt. Chem., 320, 49 (1978).

206) J.E. Maskasky, J.R. Mooney, M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 94, 2132 (1972).

207) J.E. Maskasky, M.E. Kenney, J. Am. Chem. Soc., 95, 1443 (1973).

208) A.R. Kane, J.F. Sullivan, D.H. Kenny, M.E. Kenney, Inorg. Chem., 9, 1445 (1970).

209) T.J. Marks, D.R. Stojakovic, J. Am. Chem. Soc., 100, 1695 (1978).

210) Y.B. Vysotsky, V.A. Kuzmitsky, K.N. Solovyov, Theor. Chim. Acta, 59, 467 (1981).

211) C.K. Choy, J.R. Mooney, M.E. Kenney, J. Magn. Res., 35, 1 (1979).

212) E. Breitmaier, G. Bauer, "^{13}C-NMR-Spektroskopie", S. 61, Thieme, Stuttgart 1977.

213) E. Lorch, E. Breitmaier, Chem.-Ztg., 99, 87 (1975).

214) R.J. Abraham, H. Pearson, K.M. Smith, P. Loftus, J.D. Roberts, Tetrahedron Lett., 1976, 877.

215) M. Matsuo, S. Matsumoto, T. Kurihara, Y. Akita, T. Watanabe, A. Ohta, Org. Magn. Res., 13, 172 (1980).

216) G. Jikeli, W. Herrig, H. Günther, J. Am. Chem. Soc., 96, 323 (1974).

217) T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda, E. Suito, Spectrochim. Acta, 26A, 1305 (1970).

218) T. Kobayashi, Spectrochim. Acta, 26A, 1313 (1970).

219) L. Corrsin, B.J. Fax, R.C. Lord, J. Chem. Phys., 21, 1170 (1953).

220) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, Spectrochim. Acta, 38A, 1265 (1982).

221) A.I. Popov, J.C. Marshall, F.B. Stute, W.B. Person, J. Am. Chem. Soc., 83, 3586 (1961).

222) A.B.P. Lever, S.R. Pickens, P.C. Minor, S. Licoccia, B.S. Ramaswamy, K. Magnell, J. Am. Chem. Soc., 103, 6800 (1981).

223) A.B.P. Lever, J.P. Wilshire, Can. J. Chem., 54, 2514 (1976).

224a) G. Kortüm, "Reflexionsspektroskopie", Springer-Verlag, Berlin 1969.

b) J.H. Wang, W.S. Brinigar, Proc. Natl. Acad. Sci., 46, 958 (1960).

225a) J. Koch, Diplomarbeit, Tübingen 1981.

b) J. Koch, M. Hanack, Chem. Ber., im Druck.

226) S. Ambe, F. Ambe, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 1109 (1973).

227) R.C. Lord, A.L. Marston, F.A. Miller, Spectrochim. Acta, 9, 113 (1957).

228) S.A. Adeyemi, E.C. Johnson, F.J. Miller, T.S. Meyer, Inorg. Chem., 12, 2371 (1973).

229) J. Zarembowitch, L. Sebagh, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 4113 (1973).

230) J. Zarembowitch, L. Bokobza-Sebagh, Spectrochim. Acta, 32A, 605 (1976).

231) A.B.P. Lever, J. Lewis, R.S. Nyholm, J. Chem. Soc., 1962, 1235.

232) G. Beech, C.T. Mortimer, J. Chem. Soc. A, 1967, 1116.

233) J.R. Ferraro, J. Zipper, W. Wozniak, Appl. Spectroscopy, 23, 160 (1969).

234a) A. Tenhunen, Ann. Acad. Sci. Fennieae, AII 161, 5 (1971).

b) A. Tenhunen, Suomen Kemistilethi, B45, 298 (1972).

235) M. Goldstein, F.B. Taylor, W.D. Unsworth, J. C. S. Dalton, 1972, 418.

236) H.D. Stidham, J.A. Chandler, J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 397 (1965).

237) P.W. Carreck, M. Goldstein, E.M. McPartlin, W.D. Unsworth, J. C. S. Chem. Commun., 1971, 1634.

238) R.G. Vranka, E.L. Amma, Inorg. Chem., 5, 1020 (1966).

239) K. Brodersen, N. Hacke, G. Liehr, Z. Anorg. Allg. Chem., 409, 1 (1974).

240a) F. Kubel, J. Strähle, Z. Naturforsch., 36B, 441 (1981).

b) F. Kubel, persönliche Mitteilung.

241) J.-J. Bonnet, Y. Jeannin, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 4103 (1973).

242) M.E. Gress, C. Creutz, C.O. Quicksall, Inorg. Chem., 20, 1522 (1981).

243) G.A. Foulds, D.A. Thornton, Spectrochim. Acta, 37A, 917 (1981).

244) W. Kobel, geplante Dissertation, Tübingen.

245) J.-H. Fuhrhop, M. Baccouche, M. Bünzel, Angew. Chem., 92, 320 (1980).

246) Diese Messungen wurden während eines Forschungsaufenthaltes an der Northwestern University, Evanston, USA, in Zusammenarbeit mit den Professoren T.J. Marks, C.R. Kannewurf, L.H. Schwartz und deren Mitarbeiter ausgeführt, denen ich für die gewährte Unterstützung herzlich danken möchte.

247) W.R. Scheidt, C.A. Reed, Chem. Rev., 81, 543 (1981).

248) A.B. Hoffman, D.M. Collins, V.W. Day, E.B. Fleischer, T.S. Srivastava, J.L. Hoard, J. Am. Chem. Soc., 94, 3620 (1972).

249) G.B. Jameson, F.S. Molinaro, J.A. Ibers, J.P. Collman, J.I. Brauman, E. Rose, K.S. Suslick, J. Am. Chem. Soc., 102, 3224 (1980).

250) A. Datz, M. Hanack, W. Hiller, J. Strähle, Veröffentlichung in Vorbereitung.

251) C. Ercolani, G. Rossi, F. Monacelli, Inorg. Chim. Acta, 44, L 215 (1980).

252) I. Collamati, Inorg. Chim. Acta, 35, L303 (1979).

253) I. Collamati, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 17, 69 (1981).

254) N.I. Bundina, O.L. Kaliya, O.L. Lebedev, E.A. Luk'yanets, G.N. Rodionova, T.M. Ivanova, Koord. Khim., 2, 940 (1976).

255) L.L. Dickens, J.C. Fanning, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 12, 1 (1976).

256a) J.G. Jones, M.V. Twigg, J. Chem. Soc. (A), 1970, 1546.

b) J.G. Jones, M.V. Twigg, Inorg. Chim. Acta, 4, 602 (1970).

c) J.G. Jones, M.V. Twigg, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 245 (1970).

257) A.B.P. Lever, J.P. Wilshire, Inorg. Chem., 17, 1145 (1978).

258) A.G. Vinogradskii, A.N. Sidorov, Russ. J. Phys. Chem., 55, 199 (1981).

259) L.M. Epstein, D.K. Straub, C. Maricondi, Inorg. Chem., 6, 1720 (1967).

260a) Sämtliche EGA-Messungen wurden von Dr. Jürgen Moll ausgeführt, dem ich an dieser Stelle für die sehr gute Zusammenarbeit danken möchte. Für Einzelheiten zu Meßmethodik und -bedingungen siehe:

b) J. Moll, Dissertation, Tübingen 1982.

261) M. Calvin, E.G. Cockbain, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 32, 1436 (1936).

262a) H. Pauschmann, M. Kutubuddin, persönliche Mitteilung.

b) Prof. Dr. H. Pauschmann und Mitarbeitern danke ich für die Durchführung eines Teils der GC-Messungen.

263a) L.H. Vogt, A. Zalkin, D.H. Templeton, Inorg. Chem., 6, 1725 (1967).

b) A.B.P. Lever, J.P. Wilshire, S.K. Quan, Inorg. Chem., 20, 761 (1981).

264) J.G. Jones, M.V. Twigg, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 8, 305 (1972).

265) C. Ercolani, F. Monacelli, G. Pennesi, G. Rossi, E. Antonini, P. Ascenzi, M. Brunori, J. C. S. Dalton, 1981, 1120.

266) A.G. Sharpe, "The Chemistry of Cyano Complexes of the Transition Metals", Academic Press, London 1976.

267) D.A. Dows, A. Haim, W.K. Wilmarth, J. Inorg. Nucl. Chem., 21, 33 (1961).

268) J. Metz, M. Hanack, J. Am. Chem. Soc., 105, 828 (1983).

269) S. Alvarez, C. Lopez, Inorg. Chim. Acta, 63, 57 (1982).

270a) M. Mossoyan-Deneux, D. Benlian, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 635 (1981).

b) G.V. Quedraogo, D. Benlian, J. Chem. Phys., 73, 642 (1980).

271) G. Pawlowski, M. Hanack, Synthesis 1980, 287.

272a) S.A. Mikhalenko, S.A. Gladyr, E.A. Luk'yanets, Zh. Org. Khim., 8, 341 (1972).

b) S.A. Mikhalenko, V.M. Derkacheva, E.A. Luk'yanets, Zh. Obshch. Khim., 51, 1650 (1981).

273) E.A. Cuellar, T.J. Marks, Inorg. Chem., 20, 3766 (1981).

274a) D. Vonderschmitt, K. Bernauer, S. Fallab, Helv. Chim. Acta, 48, 951 (1965).

b) G. McLendon, A.E. Martell, Inorg. Chem., 16, 1812 (1977).

275) Sandoz AG, Schweizer Pat. 238227 (1945); 242276 (1946).

276) E. Klingsberg, Synthesis, 1972, 29.

277) L.I. Smith, C.L. Moyle, J. Am. Chem. Soc., 55, 1676 (1933).

278) J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, zur Veröffentlichung eingereicht.

279) A. Hantzsch, M. Lehmann, Ber., 33, 3668 (1900).

280) G.H. Spencer, P.C. Cross, K.B. Wiberg, J. Chem. Phys., 35, 1939 (1961).

281) H.H. Wieder, "Laboratory Notes on Electrical and Galvanomagnetic Measurements", Elsevier, Amsterdam 1979.

282) D. Wöhrle, G. Kossmehl, G. Manecke, Makromol. Chem., 154, 111 (1972).

283) Für Mithilfe bei Konstruktion und Bau der Meßzelle danke ich K. Selig und W. Kobel.

284) L.J. van der Pauw, Philips Techn. Rundschau, 20, 230 (1958).

285) J.W. Lyding, geplante Dissertation, Evanston.

286) P. Day, G. Scregg, R.J.P. Williams, Nature, 197, 589 (1963).

287) F.F. Seelig, persönliche Mitteilung.

288) In beiden Verbindungen ist nach dem IR-Spektrum[234)] Pyrazin verbrückend enthalten (vgl. Kap. 4.1.4.3.).

289) A. Teuerstein, B.A. Feit, G. Navon, J. Inorg. Nucl. Chem., 36, 1055 (1974).

290) G. Meyer, D. Wöhrle, Mater. Sci., 7, 265 (1981).

291) F. Kubel, J. Strähle, Z. Naturforsch., 38b, 258 (1983).

292) F. Kubel, J. Strähle, Z. Naturforsch., 37b, 272 (1982).

293) L. Pauling, "Die Natur der chemischen Bindung", 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1968.

294) P.J. Wheatley, Acta Cryst., 10, 182 (1957).

295) W.R. Scheidt, K.J. Haller, K. Hatano, J. Am. Chem. Soc., 102, 3017 (1980).

296) Weitere Untersuchungen an diesen Iod-dotierten Pyrazin-Polymeren, die in Zusammenarbeit mit Prof. Dr. T.J. Marks (Northwestern University, Evanston) durchgeführt werden, sind noch nicht abgeschlossen und können deshalb im Rahmen dieser Arbeit nicht diskutiert werden.

297) D. Babel, D. Greifeneder, Chem. Ing. Techn., 39, 812 (1967).

298a) H.L. Yale, J. Org. Chem., 36, 3238 (1971).

b) H.L. Yale, E.R. Spitzmiller, J. Heterocyclic Chem., 13, 443 (1976).

c) H.R. Hirst, J.B. Cohen, J. Chem. Soc., 67, 829 (1895).

d) I. Ugi, U. Fetzer, U. Eholzer, H. Knupfer, K. Offermann, Angew. Chem., 77, 492 (1965).

Lebenslauf

Otto Schneider, geboren am 3. September 1949 in Bietigheim, Sohn des Kaufmanns Otto Schneider sen. und seiner Frau Olga geb. Kutscha.

1956 - 1960	Grundschule in Bietigheim.
1960 - 1966	Realschule in Bietigheim.
1966 - 1968	Chemiepraktikum bei der Firma Siegle in Stuttgart-Feuerbach.
1968 - 1970	Ausbildung zum staatlich geprüften Chemotechniker an der Kerschensteinerschule, Stuttgart-Feuerbach.
1970 - 1973	Institut zur Erlangung der Hochschulreife am Friedrich-Eugens-Gymnasium Stuttgart.
1973	Abitur in Stuttgart.
1973 - 1980	Studium der Chemie in Tübingen mit Abschluß Diplom. Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Hanack mit dem Thema: Synthese von Phthalocyaninatoeisen mit Pyrazin als ein- und zweizähnigem Liganden.
1980 - 1983	Anfertigung der vorliegenden Arbeit unter Anleitung von Prof. Dr. Michael Hanack am Institut für Organische Chemie der Universität Tübingen.
1982	Dreimonatiger Forschungsaufenthalt bei Prof. Dr. Tobin J. Marks an der Northwestern University (Chemistry Department), Evanston, Illinois, USA.

Meine akademischen Lehrer waren die Professoren und Dozenten:

E. Bayer, Braun, Gauglitz, Gönnenwein, Häfelinger, Hagenmaier, Hanack, Hewers, Hoffmann, Jung, Kemmler-Sack, Krug, Kunze, Lindner, Lorenz, Mauser, E. Müller, Oberhammer, Oelkrug, Pauschmann, Pausewang, Rüdorff, Rundel, Schurig, Seelig, Strähle, Suhr, Voelter, Zech, Zeil.

difo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321